

allel ausgerichtet sind, werden die beiden molekularen γ -Komponenten demgemäß unter einem Winkel von etwa 55° gesehen:

$$q_b \approx \frac{1}{2} q_{\parallel} \pm \frac{3}{2} q_{\perp} = \bar{q}$$

Der beobachtete Parameter $g_{\text{v}} = 1.94_6$ stimmt mit den Literaturwerten für isolierte oktaedrische Mo^V-Komplexe wie $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ ($\bar{g} = 1.95_0$) und $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ ($\bar{g} = 1.94_5$)^[17] auffallend überein. Dieser Befund bestätigt die Annahme der Mo–Mo-Einfachbindung zwischen den beiden Mo^{IV}-Zentren in 4, die den Paramagnetismus auf den zweier d¹-Systeme reduziert.

Eingegangen am 19. April 1985 [Z 1270]

CAS-Registry-Nummern:

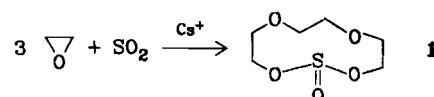
4-(NEt₄)₂: 97374-19-1 / MoCl₅: 10241-05-1 / Mo: 7439-98-7 / NEt₄SH: 10408-33-0.

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
 - [2] A. Müller, W. Eltzner, R. Jostes, H. Böggel, E. Diemann, J. Schimanski, *Angew. Chem.* 96 (1984) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 389.
 - [3] J. F. Richardson, D. Collison, F. Mabbs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2479.
 - [4] W. H. Delphin, R. A. D. Wentworth, M. S. Matson, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2552.
 - [5] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böggel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934.
 - [6] Einkristall-Röntgen-Strukturbestimmung, Vierkreisdiffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, 1703 Reflexe, $R = 0.061$. Pnma, $Z = 8$, $a = 1425.6(1)$, $b = 1129.9(4)$, $c = 2004.7(3)$ pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hin terlegungsnummer CSD 51434, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - [7] W. Low, *Phys. Lett. A* 24 (1967) 46; R. D. Dowsing, J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. A* 1967, 655.

Reaktion von Ethylenoxid mit Schwefeldioxid in Gegenwart von Caesium-Ionen: Synthese von 1,3,6,9,2λ⁴-Tetraoxathia-2-cycloundecanon

Von *Herbert W. Roesky** und *Hans Georg Schmidt*

Cyclische Homologe von Ethylenoxid haben infolge ihrer außergewöhnlich guten komplexierenden Eigenschaften für Alkalimetall-Ionen und andere Kationen großes Interesse gefunden^[1]. Durch den Einbau weiterer Heteroatome lassen sich ihre Eigenschaften ändern. Reaktionen von Ethylenoxid und Schwefeldioxid in Gegenwart von Katalysatoren sind bekannt^[2]. Dabei entsteht Ethylen-sulfit. Wir fanden jetzt, daß die Umsetzung von Ethylen-oxid, Schwefeldioxid und Caesiumsalzen^[3] bei Raumtemperatur zu höhergliedrigen Ringverbindungen führt, von denen die Titelverbindung **1** in 20% Ausbeute als weißer Feststoff anfällt^[4].



Im Feldionenmassenspektrum wird M^+ von 1 (m/z 196) als einziger Peak beobachtet. 1 polymerisiert bei Raumtemperatur im geschlossenen Kolben langsam (innerhalb von Wochen). Einkristalle geringer Qualität wurden aus

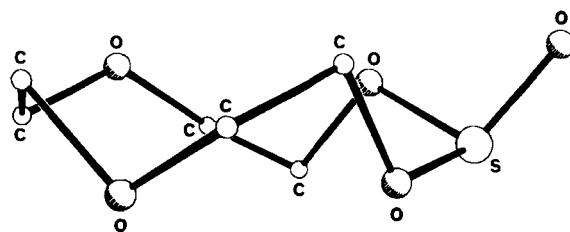


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall.

Ethylenoxid gewonnen und röntgenographisch untersucht^[5]. Von 1 existieren zwei unabhängige Konformere (Abb. 1). Wegen Fehlordnung und/oder hoher Thermalbewegungen war keine endgültige Verfeinerung möglich^[6].

Eingegangen am 4. April,
ergänzt am 13. Mai 1985 [Z 1250]

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017; J. Dale G. Borgen, K. Daasvatn, *Acta Chem. Scand.* B 28 (1974) 378.

[2] Übersicht: G. Dittus in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 6/3, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1965, S. 482; Farbwerke Hoechst AG, Brit. Pat. 753872, 1. Aug. 1956; *Chem. Abstr.* 51 (1957) 5821; Chemische Werke Hüls AG, Brit. Pat. 783561, 25. Sept. 1957; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 5455; G. M. Gibson, C. R. Heald, D. J. Hartley, Brotherton and Co. Ltd., Brit. Pat. 844104, 10. Aug. 1960; *Chem. Abstr.* 55 (1961) 11308; W. A. Rogers, Jr., J. E. Woekst, R. M. Smith, Dow Chemical Co., U.S.-Pat. 3022315, 20. Febr. 1962; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 5802; A. J. Shipman, ICI Ltd., Brit. Pat. 898630, 14. Jun. 1962; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 13697; H. Distler, G. Dittus, BASF AG, DBP 1217970, 2. Jun. 1966; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 7189; H. Distler, BASF AG, DBP 1223397, 25. Aug. 1966; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 20008.

[3] F. Vögtle, F. Ley, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3000.

[4] Zu zwei Ansätzen von je 1.5 g (4.65 mmol) CsAsF₆ werden in einer Schlenk-Apparatur 25 g (570 mmol) C₂H₄O und 10 mL SO₂ im Vakuum kondensiert. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 48 h. Die flüchtigen Produkte SO₂, C₂H₄O und Dioxan werden bei 20 mbar abgezogen. Für die anschließende Destillation im Vakuum werden beide Ansätze zusammengegeben. Man erhält drei Fraktionen: 1. Kp = 38°C / 0.05 mbar, C₂H₄SO₃, Ausbeute 1.9 g (1.5%); 2. Kp = 38–65°C, Gemisch aus C₂H₄SO₃ und Produkte der Reaktion von SO₂ mit zwei und dreien Ethylenoxid-Molekülen, 0.8 g; 3. Kp = 95°C / 0.01 mbar, I, Ausbeute 15 g (20.2%); Fp = 41°C. – IR (Nujol): ν = 1300, 1248, 1204, 1150, 1130, 1105, 1080, 1015, 905, 870 cm⁻¹ und weitere Banden.

[5] P₂1/c, $a = 11.873(4)$, $b = 18.219(6)$, $c = 8.981(3)$ Å; $\beta = 112.11(2)^\circ$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.448 \text{ g/cm}^3$ mit $M = 196.22$ und $Z = 8$; $T = -40^\circ\text{C}$, $2\theta < 40^\circ$, direkte Methoden.

[6] G. M. Sheldrick, M. Noltmeyer, persönliche Mitteilung.

Dreiphasen-Synthese von Oligonucleotiden**

Von Hartmut Seliger* und Kailash Chand Gupta

Bei der Synthese von Oligonucleotiden über Phosphor-
rigsäureester^[1] haben sich für die Festphasenmethode^[2]
vor allem die durch Tetrazol aktivierbaren Nucleosid-
phosphorigsäureester-dimethylamide^[3] als hochreaktive
Zwischenstufen bewährt. Da diese jedoch relativ instabil
sind, haben wir polymere Reagentien vom Nucleosid-
phosphorigsäureester-amid-Typ untersucht. Wir beschrei-
ben hier deren Herstellung und Anwendung in der Oligo-
nucleotidsynthese.

Aus dem käuflichen Merrifield-Harz 1 wurde mit *N*-Ethylaminomethylgruppen substituiertes Polystyrol 3 her-

[*] Prof. Dr. H. Seliger, Dr. K. C. Gupta
Sektion Polymere der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Trägersynthesen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. K. C. G. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium. - 10. Mitteilung [16].

[16].