

Für das Auftreten der Zwischenstufe III spricht, daß bei Belichtung von **2d** in Gegenwart von 2-Trimethylsiloxybutadien (Absorptionskante bei ca. 290 nm) ($\lambda = 300$ nm, Benzol) drei von vier möglichen Produkten der Konstitutionen **5** und **6** im Verhältnis 1 : 2 : 4 entstehen^[6,15]. Bei diesem Versuch wurde direkte Lichtanregung verwendet, so daß das Dien alle durch intersystem crossing gebildeten triplettangeregten Ketone löschen dürfte. Die aus diesem Versuch gezogene Schlußfolgerung mag daher nur auf die Reaktion von singulettangeregtem **2b** zutreffen. Daß die Addition kaum regioselektiv verläuft, ist besser mit dem Abfangen eines Diradikals als eines Zwitterions in Einklang. Es ist ferner anzunehmen, daß der Mechanismus der Umsetzungen **2** → **3** vom Substitutionsmuster a-c unabhängig ist.

Eingegangen am 9. April,
in veränderter Fassung am 10. Juni 1985 [Z 1252]

- [1] a) S. D. Parker, N. A. J. Rogers, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4389; b) T. J. Eckersley, S. D. Parker, N. A. J. Rogers, *Tetrahedron* 40 (1984) 3749.
- [2] M. Demuth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 820.
- [3] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 119 (1984) 1.
- [4] M. Demuth, *Chimia* 38 (1984) 257.
- [5] B. Wietfeld, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr und Universität Bochum 1984.
- [6] Die analytischen Daten (IR, 400MHz-¹H-NMR, MS) sind für alle neuen Produkte passend.
- [7] Aktinometrie: W. Amrein, J. Gloor, K. Schaffner, *Chimia* 28 (1974) 185; Extrapolation auf Null-Umwandlung.
- [8] Oxa-di- π -methan-Umlagerung und 1,3-Acylverschiebung sind charakteristische Photoreaktionen von β,γ -ungesättigten Ketonen [9]. Wie bei Bicyclooctenonen ohne Methoxysubstituenten [10] ist die 1,3-Acylverschiebung (→ **4b**, **c**) unter unseren Bedingungen wahrscheinlich auf direkte Restabsorption durch **1b**, **c** zurückzuführen.
- [9] D. I. Schuster in P. de Mayo (Hrsg.): *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 3, Academic Press, New York 1980, S. 167.
- [10] M. Demuth, P. R. Raghavan, C. Carter, K. Nakano, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2434.
- [11] L. D. Hess, J. L. Jacobson, K. Schaffner, J. N. Pitts, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3684.
- [12] W. G. Dauben, G. W. Shaffer, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4415.
- [13] W. Amrein, K. Schaffner, unveröffentlicht.
- [14] D. C. Neckers, A. P. Schaap, J. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1265; D. G. Marsh, J. N. Pitts, Jr., K. Schaffner, A. Tuinman, *ibid.* 93 (1971) 333.
- [15] Die Hauptreaktion von **2d** in Gegenwart von Trimethylsiloxybutadien ist mit >90% die Oxetanbildung (Raumtemperatur). Der Anteil an **5** und **6** erhöhte sich auf etwa 10% bei 5°C (die Reaktion ist bei tieferen Temperaturen noch nicht untersucht worden). Kürzlich wurde von Isobe et al. [16] ein ähnliches, aber mehr delokalisiertes Diradikal photochemisch erzeugt und abgefangen.
- [16] N. Isobe, M. Matsuo, J. Miyamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 861.

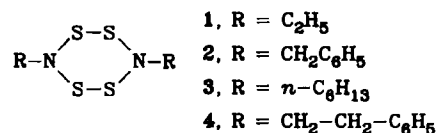
Kristallstrukturanalyse von zwei 1,2,4,5-Tetrathia-3,6-diazacyclohexanen**

Von Ray Jones, David J. Williams und J. Derek Woollins*

Achtgliedrige cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen $S_n(NR)_{8-n}$ sind eingehend untersucht worden^[1]. Ihre Stickstoffatome sind planar koordiniert und lassen sich somit als sp^2 -hybridisiert und folglich als nicht-basisch betrachten. Es ist zu erwarten, daß Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit anderen Ringgrößen existieren; in der Tat gibt es einen kurzen Bericht über Verbindungen des Typs $S_4(NR)_2$ ^[2]. Wir teilen nun die Synthese der Verbindungen **1** bis **4** und die Kristallstrukturanalyse von **1** und **2** mit^[3].

[*] Dr. J. D. Woollins, Dr. D. J. Williams, R. Jones
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom University of London Central Research Fund unterstützt.



1 bis **4** entstanden durch Umsetzung von Dischwefel-dichlorid mit primären Aminen unter Verdünnungsbedingungen nach Ruggli-Ziegler; mit *tert*-Butylamin und mit Anilin erhielten wir jedoch nur Polymere und die entsprechenden Hydrochloride.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1 bzw. 2) enthalten **1** und **2** sechsgliedrige Ringe, in denen die EtN- bzw. PhCH₂N-Gruppen wie erwartet in 3,6-Stellung angeordnet sind. **1** und **2** weisen ein kristallographisches Symmetriezentrum im Mittelpunkt des Ringes auf. **1** und **2** haben ungewöhnliche Strukturmerkmale: Alle S-N-Bindungslängen (Mittelwert 1.716 Å) sind signifikant größer als die für $S_n(NH)_{8-n}$ mitgeteilten Werte (ca. 1.67 Å)^[4-8]. Aus den Winkeln am N-Atom ist auf beträchtliche Pyramidalisierung zu schließen: SNS 111.3, CNS 115.8, 116.8° (Mittelwerte). Die Stickstoffatome liegen 0.373 Å (in **1**) und 0.392 [0.379] Å (in **2**; Werte in Klammern für das zweite kristallographisch unabhängige Molekül) außerhalb der Ebene ihrer Substituenten. Diese pyramidale (sp^3) Geometrie unterscheidet sich von der bei allen achtgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen beobachteten, im wesentlichen trigonalen Geometrie^[4-8]. Die S-S-Bindungen in **1** (2.054(1) Å) sind etwas länger als in **2** (2.037(2)

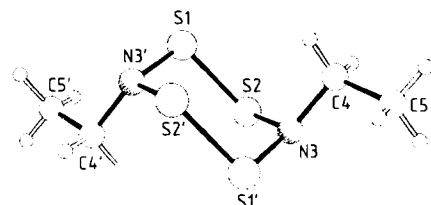


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-S2 2.054(1), S1-N3' 1.714(3), S2-N3 1.716(3), N3-C4 1.475(4), C4-C5 1.506(8); S2-S1-N3' 104.8(1), S1-S2-N3 104.9(1), S2-N3-C4 115.7(3), S2-N3-S1' 111.6(2), C4-N3-S1' 117.3(2), N3-C4-C5 111.6(4).

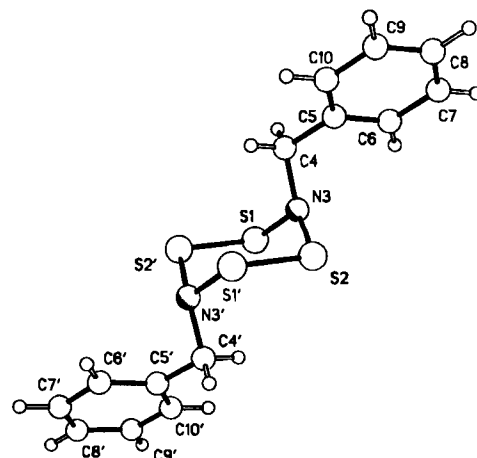


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-S2' 2.037(2) [2.034(2)], S1-N3 1.713(4) [1.717(4)], S2-N3 1.720(3) [1.717(4)], N3-C4 1.479(5) [1.462(6)]; S1'-S2-N3 105.2(1) [105.9(1)], S2-N3-S1 110.9(2) [111.3(2)], N3-S1-S2' 105.8(1) [105.3(1)], S2-N3-C4 116.7(3) [116.2(3)], S1-N3-C4 115.5(3) [116.5(3)]. Zahlen in Klammern gelten für das zweite kristallographisch unabhängige Molekül.

[2.034(2)] Å). Diese Abweichungen sind statistisch signifikant, doch noch nicht erklärbar, besonders weil die S–N-Bindungen in 1 und 2 gleich lang sind. Die SSN-Winkel in 1 und 2 sind normal.

Auffallend ist ferner die axiale Substitution der beiden Stickstoffatome. In 1 liegt ein enger Kontakt (3.33 Å) zwischen S1 und N3 eines benachbarten Moleküls vor. In 2 gibt es jedoch keine engen Kontakte; der kürzeste Abstand (N3 zu S2 in einem Nachbarmolekül) beträgt 3.74 Å. Demnach erscheint es unwahrscheinlich, daß die Packungskräfte die unerwartete axiale Substitution hervorrufen.

Alle diese Beobachtungen lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß 1 und 2 durch Bindungen mit wenig oder ohne π -Charakter zusammengehalten werden. Die S–N-Bindungen sind die kürzesten, die bisher in cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen gefunden wurden. Die axiale Substitution könnte von der Abstoßung einsamer Elektronenpaare an benachbarten Stickstoff- und Schwefelatomen herrühren, die bei äquatorialer Stellung der einsamen Elektronenpaare am Stickstoff minimiert wird.

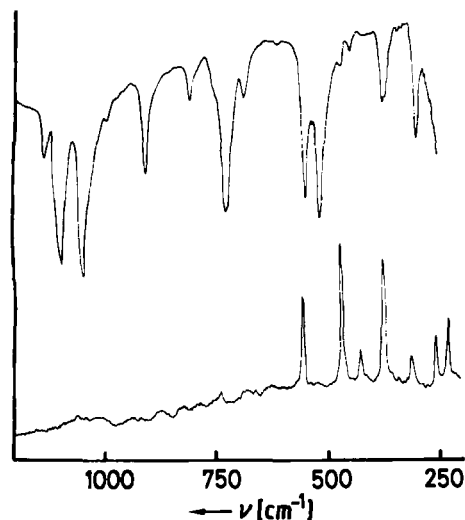


Abb. 3. Oben: IR-Spektrum, unten: Raman-Spektrum von 1.

Die Schwingungsspektroskopie hat sich bereits für den Nachweis verschiedener Ringgrößen bei S_n -Spezies als nützlich erwiesen; Abbildung 3 zeigt die IR- und Raman-Spektren von 1. Nach der Korrelation der ν_{SS} -Banden mit den S–S-Abständen in S_n -Ring^[9] ergäbe sich ν_{SS} für 1 zu 470 cm^{-1} (gefunden 473 cm^{-1}). Aufgrund älterer Angaben^[10] schlagen wir vor, daß die Banden bei 738 und 910 cm^{-1} hauptsächlich ν_{SN} entsprechen. 2 bis 4 haben in diesem Bereich sehr ähnliche Spektren; 2: $\nu_{SS}=479$, $\nu_{SN}=730, 905 \text{ cm}^{-1}$.

Arbeitsvorschrift

1: 33 mmol S_2Cl_2 in 20 mL Et_2O und 100 mmol $EtNH_2$ in 20 mL Et_2O werden innerhalb von 16 h unter Rühren in 600 mL Ether getropft. Nach Abfiltrieren von $EtNH_2Cl$ wird das Filtrat auf ca. 20 mL eingengt und auf -78°C abgekühlt; man erhält 1.2 g (34%) 1 als farblose Kristalle vom $F_p=37^\circ\text{C}$. – 2 bis 4 werden analog synthetisiert und aus Ethanol oder Ethanol/ Et_2O umkristallisiert; 2: $F_p=138^\circ\text{C}$, Ausb. 26%; 3: $F_p=126^\circ\text{C}$, Ausb. 24%; 4: $F_p=110^\circ\text{C}$, Ausb. 16%.

Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und zeigten im Massenspektrum das Molekülion. 1: m/z 214 (100%, M^+), 171 (65, S_4NEt^+), 108 (10, $S_2NH_2Et^+$), 75 (15, $SNEt^+$). IR-Spektren wurden in KBr aufgenommen, Raman-Spektren mit 647.1 nm-Anregung (50 mW) mit einer rotierenden Zelle; 1, 2 und 4 waren im Laserstrahl recht stabil, 3 nicht.

Für die Röntgen-Strukturanalysen geeignete Kristalle von 1 wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung in Et_2O bei -15°C gewonnen; Kristalle von 2 wurden aus Et_2O /Ethanol erhalten.

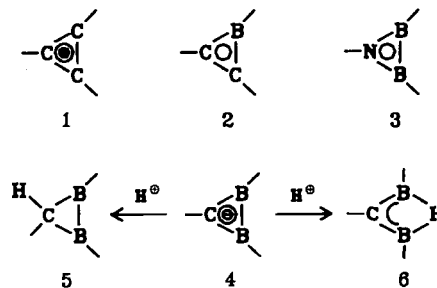
Eingegangen am 9. April,
ergänzt am 10. Juni 1985 [Z 1251]

- [1] H. G. Heal: *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen and Phosphorus*, Academic Press, New York 1980.
- [2] M. Becke-Goehring, H. Jenne, *Chem. Ber.* 92 (1959) 1149.
- [3] 1: $P1$, $a=5.936(2)$, $b=6.458(1)$, $c=6.478(2)$ Å, $\alpha=75.27(1)$, $\beta=73.92(2)$, $\gamma=88.41(2)^\circ$, $V=230.5(1)$ Å³, $Z=1$, $\rho_{\text{ber}}=1.63 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha)=88 \text{ cm}^{-1}$. – 2: $P2_1/a$, $a=9.567(2)$, $b=9.699(2)$, $c=16.983(4)$ Å, $\beta=92.70(2)^\circ$, $V=1574$ Å³, $Z=4$. Die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die jeweils auf einem kristallographischen Symmetriezentrum angeordnet sind; $\rho_{\text{ber}}=1.43 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha)=54 \text{ cm}^{-1}$. Nicolet-R3m-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan. Strukturlösung für 1 und 2 mit direkten Methoden; anisotrope Verfeinerung aller Nicht-H-Atome. 426 bzw. 1711 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe [$\theta < 50^\circ$ bzw. $< 55^\circ$, $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$]; $R=0.025$, $R_w=0.027$ bzw. $R=0.053$, $R_w=0.062$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [4] Mittelwert für den S–N-Abstand in *cyclo-S₄N₄H₄*: 1.674 Å; R. L. Sass, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 497.
- [5] Mittelwert für den S–N-Abstand in *cyclo-S₇NH*: 1.676 Å; H. J. Hecht, R. Reinhardt, R. Steudel, H. Bradaczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 426 (1976) 43.
- [6] Mittelwert für den S–N-Abstand in *cyclo-S₅-NH-S-NH*: 1.672 Å; H. J. Postma, F. Van Bolhuis, A. Vos, *Acta Crystallogr. B* 27 (1971) 2480.
- [7] Mittelwert für den S–N-Abstand in *cyclo-S₃-NH-S₃-NH*: 1.680 Å; P. F. Van Bolhuis, A. Vos, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 915.
- [8] Als Mittelwert für den S–N-Abstand in *cyclo-S₄-NH-S₂-NH* wurden 1.724 Å mitgeteilt; J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 305 (1960) 190; später [6, 7] wurde dieser Wert für einen Irrtum aufgrund von Fehlordnung gehalten.
- [9] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 149.
- [10] A. J. Banister, L. F. Moore, J. S. Padley, *Spectrochim. Acta A* 23 (1967) 2705.

Diboriranide und ein 1,3-Diboraallyl-System mit B–H–B-Brücke**

Von Rolf Wehrmann, Harald Meyer und Armin Berndt*
Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

Diboriranide 4 sind isoelektronisch mit den 2π -Arenen 1–3^[1]; die Protonierung von 4 könnte zu Diborirane 5 oder zu 1,3-Diboraallyl-Systemen mit B–H–B-Brücke 6^[2] führen. Für unsubstituiertes 5 wurde planare Geometrie am Ring-C-Atom, für das entsprechende 6 eine gegenüber 5 erheblich (31.7 kcal/mol) geringere Energie berechnet^[3]. Wir berichten hier über die Synthese der ersten Derivate von 4 und 6.



[*] Prof. Dr. A. Berndt, R. Wehrmann, H. Meyer
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.