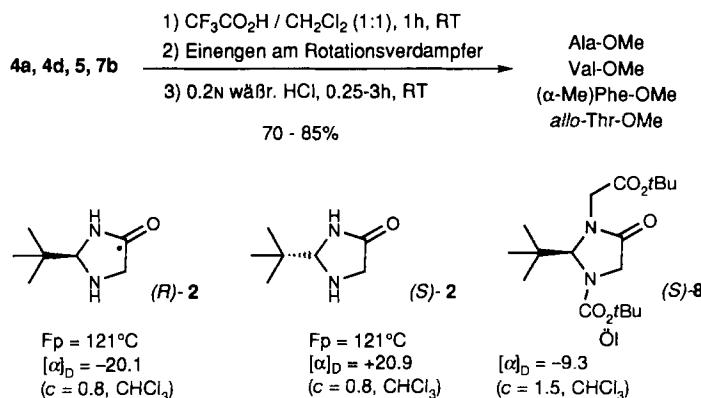


der Produkte wurde durch NOE-Messungen (NOE = Kern-Overhauser-Effekt) sowie für **4f** durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. Bemerkenswert sind die auf eine hohe Nucleophilie des Lithiumderivats **C** hinweisenden Reaktionen mit Isopropylidod (92 %, **4d**) und *p*-Nitrobenzylbromid (30 %, **4f**). Auch Zweitalkylierungen gelingen glatt ( $\rightarrow$  **5**, **6**), wie insbesondere die Umsetzung der ethylierten Verbindung **4b** mit Isopropylidod mit 62 % Ausbeute verdeutlicht<sup>[16]</sup>. Schließlich addiert sich das Li-Imidazolin **C** an Benzaldehyd ( $\rightarrow$  **7a**) und Acetaldehyd ( $\rightarrow$  **7b**) unter bevorzugter Bildung eines der vier möglichen Stereoisomere (35:1 bzw. 7.6:1, laut NMR-Analyse); dabei entstehen wieder die gezeigten *trans*-konfigurierten Produkte, von denen **7b** mit *allo*-Threonin korreliert wurde. Mit den Z-geschützten Alkoxydihydroimidazolen **Z-1a** und **Z-1c** wurden ähnliche Resultate erhalten (Z = Benzyloxycarbonyl).

Die Hydrolyse der Dihydroimidazole zu den  $\alpha$ -Aminosäuremethylestern ist wie erwartet sehr einfach (Schema 3) und liefert direkt NMR-spektroskopisch reine Produkte. Die verwendeten milden Hydrolysebedingungen sollten auch die Herstellung vieler empfindlicher Aminosäurederivate ermöglichen, welche uns bisher nicht zugänglich waren (z.B. solche mit Doppelbindungen, Dreiringen und anderen säurelabilen Gruppen in der Seitenkette oder auch die racemisierungsfreudigen Arylglycine).



Schema 3. Überführung der Dihydroimidazole **4a,d**, **5** und **7b** in die entsprechenden  $\alpha$ -Aminosäuremethylester. RT = Raumtemperatur.

Um die Alkoxyverbindungen **1a** und **1b** in enantiomerenreiner Form herzustellen, wurde mit dem stabilen Imidazolidinon **2** eine Racematspaltung durch Kristallisation diastereoisomerer Salze vorgenommen (Schema 3), wofür sich Camphersulfonsäure (CSS), die in beiden Enantiomeren verfügbar ist<sup>[17a]</sup>, bisher als am besten geeignet erwies<sup>[17b]</sup>. Ein Vorversuch mit enantiomerenangereichertem (*S*)-**1b**<sup>[17c]</sup> von 87 % ee ergab nach Isopropylierung und Hydrolyse L-Valinmethylester von 81 % ee. Weitere Untersuchungen mit enantiomerenreinem Material sind im Gange.

Durch die Verfügbarkeit der Imidazolidinone **2** und **3** wurde nun außerdem der Glycylglycin-Baustein **8** in enantiomerenreiner Form zugänglich<sup>[18a]</sup>, dessen Nützlichkeit an racemischem Material bereits demonstriert worden war<sup>[18b]</sup>.

Eingegangen am 24. Juni 1993 [Z 6166]

[1] Eine auch heute noch aktuelle Übersicht gibt: R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active  $\alpha$ -Amino Acids*, Pergamon, Oxford, 1989.

[2] U. Schölkopf, *Asymmetric syntheses via heterocyclic intermediates in Organic Synthesis, an interdisciplinary Challenge*; 5th IUPAC Symposium on Organic Synthesis (Hrsg.: J. Streith, H. Prinzbach, G. Schill), Blackwell,

Oxford, 1985, S. 101–112; K. Busch, U. M. Groth, W. Kühnle, U. Schölkopf, *Tetrahedron* 1992, 48, 5607–5618.

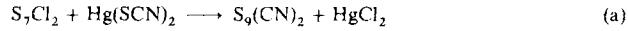
- [3] Neuere Diskussionen mit Vergleich der verschiedenen Heterocyclen **B**: K. Suzuki, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* 1992, 51–61; D. Seebach, T. Gees, F. Schuler, *ibid.* 1993, 785.
- [4] Der – nicht kovalent gebundene – chirale „Hilfsstoff“ ist in diesem Fall eine wohlfeile Carbonsäure oder die zur Chromatographie verwendete stationäre Phase. – R. Fitzi, D. Seebach, *Tetrahedron* 1988, 44, 5277–5292 (dort Fußnoten 16, 17, 25); D. Seebach, S. G. Müller, U. Gysel, J. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* 1988, 71, 1303–1318; D. Blaser, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* 1991, 1067–1078; W. Müller, D. A. Lowe, H. Neijt, S. Urwyler, P. L. Herrling, D. Blaser, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 1992, 75, 855–864.
- [5] Die Verfügbarkeit von Pivalaldehyd ist jetzt durch eine Produktion der Firma Shell Chemie gesichert.
- [6] Die *cis*-Konfiguration von Benzyl- und *tert*-Butylgruppe in **5** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.
- [7] a) (1*S*)-CSS kostet im Labormaßstab hergestellt ca. 80 DM pro mol, das (1*R*)-Isomer ca. 200 DM pro mol. b) Die *ul*-Salze sind in Aceton/MeOH schwerer löslich; aus dem Kristallat und aus der Mutterlauge erhielten wir nach je zwei Umkristallisationen je ca. 20 % Ausbeute an  $\geq 98\%$  enantiomerenreinem (*S*)- bzw. (*R*)-**2**. c) Eine Röntgenstrukturanalyse von (*R*)-**2** · (S)-CSS liegt vor.
- [8] a) Die Umsetzung von **3** mit Bromessigsäureestern verläuft quantitativ; b) R. Polt, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 1987, 70, 1930–1936; *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2622–2632.

## Dicyanonasulfan $S_9(CN)_2$ – eine unverzweigte Kette aus 13 Atomen\*\*

Von Ralf Steudel\*, Klaus Bergemann, Jürgen Buschmann und Peter Luger

Acyclische Polysulfane X-S<sub>n</sub>-X bilden homologe Reihen<sup>[1–7]</sup>. Sowohl <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>[2]</sup> als auch HPLC-Analysen<sup>[1, 3, 7]</sup> belegen, daß *n* Werte bis mindestens 35 annehmen kann. In reiner Form wurden jedoch nur derartige Verbindungen mit bis zu elf S-Atomen isoliert<sup>[4]</sup> und Strukturbestimmungen bisher nur an Sulfanen mit bis zu sechs S-Atomen in der Kette durchgeführt<sup>[1, 5]</sup>. Dies resultiert aus den Schwierigkeiten, längere acyclische Sulfane zu reinigen und zu kristallisieren, da derartige Verbindungen thermisch labil sind und wegen der vielen möglichen Torsionsisomere dazu neigen, Öle, honigartige Massen oder mikrokristalline Pulver zu bilden. Wir berichten hier über die erstmalige Synthese von Dicyanonasulfan  $S_9(CN)_2$  sowie über seine Kristall- und Molekülstruktur, die zeigt, daß ein kettenförmiges Molekül aus 13 Atomen vorliegt.

$S_9(CN)_2$  wurde in Analogie zur Synthese der kurzkettenigen Glieder  $S_n(CN)_2$  (*n* = 3–8)<sup>[6]</sup> aus  $S_2Cl_2$ <sup>[7]</sup> und  $Hg(SCN)_2$  hergestellt [Gl. (a)]. Es bildet monokline Kristalle, die bei



36–38 °C schmelzen, sich bei 20 °C innerhalb von 24 h zu einem roten Polymer zersetzen, aber bei –50 °C unzersetzt gelagert werden können. Die bei –110 °C ausgeführte Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> ergab, daß die  $S_9(CN)_2$ -Moleküle *C*<sub>1</sub>-symmetrisch sind. Die terminalen SCN-Gruppen stehen na-

[\*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. K. Bergemann  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, Sekr. C2, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/3142-6519

Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger  
Institut für Kristallographie der Freien Universität  
Takustraße 6, D-14195 Berlin

[\*\*] Schwefelverbindungen, 171. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg Freie Universität – Technische Universität Berlin gefördert. – 170. Mitteilung: [1].

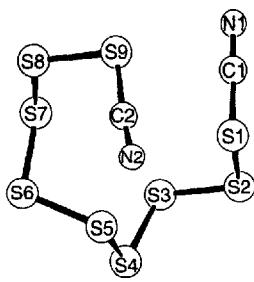


Abb. 1. Konformation des  $S_9(CN)_2$ -Moleküls (der Winkel zwischen den Geraden durch S1 und N1 einerseits und S9 und N2 andererseits beträgt  $170.7^\circ$ ). Kernabstände [pm]: N1-C1 113(1), C1-S1 171.1(8), S1-S2 207.8(2), S2-S3 204.1(2), S3-S4 206.2(4), S4-S5 205.7(3), S5-S6 205.5(3), S6-S7 205.5(4), S7-S8 204.1(3), S8-S9 207.6(3), S9-C2 170.6(8), C2-N2 114(1); Valenzwinkel [ $^\circ$ ]: N1-C1-S1 177.2(8), C1-S1-S2 98.8(3), S8-S9-C2 100.1(3), S9-C2-N2 177.2(7); Torsionswinkel [ $^\circ$ ]: N1-C1-S1-S2  $-173(15)$ , C1-S1-S2-S3 84.3(3), S1-S2-S3-S4 85.7(1), S2-S3-S4-S5  $-80.2(1)$ , S3-S4-S5-S6  $-86.3(1)$ , S4-S5-S6-S7 87.3(2), S5-S6-S7-S8 94.8(1), S6-S7-S8-S9  $-94.2(1)$ , S7-S8-S9-C2 82.1(3), S8-S9-C2-N2  $-151(13)$ .

hezu antiparallel zueinander (Abb. 1). Die  $S_9$ -Kette hat nicht die erwartete gestreckte (helicale) Konformation, sondern ähnelt einem Ausschnitt aus der Molekülstruktur des  $S_{12}$ -Rings<sup>[9a]</sup>: Die Vorzeichen der Torsionswinkel  $\tau$  an den S-S-Bindungen, die bei einer Helix alle gleich wären, lauten  $+ + - - + + -$  ( $S_{12}$ :  $+ + - - + + - - \dots$ ). Die Werte dieser Torsionswinkel  $|\tau|$  liegen im üblichen Bereich von  $80-95^\circ$ . Die  $S_9$ -Einheit hat nahezu  $C_s$ -Symmetrie; die S-S-S-Valenzwinkel liegen im Bereich  $104.3(1)-106.8(1)^\circ$ . Die S-S-Kernabstände variieren zwischen 204.1 und 207.8 pm (Mittelwert 205.8 pm;  $S_{12}$ : Mittelwert 205.2 pm<sup>[9b]</sup>), wobei auffällt, daß die „terminalen“ S-S-Bindungen am längsten (207.7 pm) und die beiden benachbarten am kürzesten sind (204.1 pm). Ähnliches wurde bei  $S_4(CN)_2$  beobachtet und mit den in Schema 1 gezeigten Grenzstrukturen gedeutet<sup>[10]</sup>.



Schema 1.

Die niedrige Schmelztemperatur  $T_s = 310 \pm 1$  K von  $S_9(CN)_2$  zeigt, daß einerseits die intermolekularen Wechselwirkungen nur schwach sein können, und andererseits die Schmelzentropie  $\Delta S_s$  ungewöhnlich groß sein muß, da  $T_s = \Delta H_s / \Delta S_s$  ( $\Delta H_s$  = Schmelzenthalpie). Die starke Entropiezunahme beim Schmelzen kann mit der Torsionsisomerie an den S-S-Bindungen erklärt werden, da jeder  $\tau$ -Wert ca.  $+90^\circ$  oder  $-90^\circ$  sein kann und bei acht S-S-Bindungen theoretisch  $2^8 = 256$  Konformationsisomere ähnlicher Energie (inklusive Enantiomere) existieren<sup>[11]</sup>. Die Rotationsbarriere<sup>[12]</sup> beträgt bei cumulierten S-S-Bindungen nur ca.  $24 \text{ kJ mol}^{-1}$ , so daß beim Schmelzen ein Gemisch von Konformationsisomeren entstehen kann.

Die kürzesten Kontaktabstände in  $S_9(CN)_2$  ( $S \cdots N$ : 307,  $C \cdots N$ : 318 pm) entsprechen in etwa den van-der-Waals-Abständen, jedoch ordnen sich alle SCN-Gruppen im Kristall nahezu parallel oder antiparallel zur  $b$ -Achse der monoklinen Elementarzelle an, was auf schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen schließen läßt (Abb. 2). Da die CN-Gruppen weder sperrig noch besonders elektronegativ sind, kann die Struktur von  $S_9(CN)_2$  als Modell für die Strukturen anderer acyclischer Polysulfane mit kleinen Substituenten, beispielsweise für  $H_2S_n$ ,  $S_nCl_2$  oder  $(CH_3)_2S_n$ , dienen, bei denen möglicherweise auch eine kompakte Struktur im fe-

sten Zustand energetisch günstiger als eine helicale Konformation ist. Des Weiteren liefert die Strukturbestimmung an  $S_9(CN)_2$  erstmals Informationen über die mögliche Konformation von polymerem Schwefel, wie er beim Extrahieren von abgeschreckten Schwefeldämpfen oder -schmelzen erhalten wird (random coil polymer). Dieser Schwefel wird in großem Maßstab zur Kautschukvulkanisation verwendet.

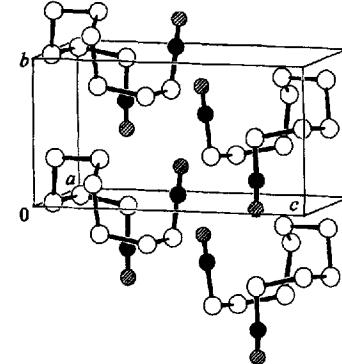


Abb. 2. Kristallstruktur von  $S_9(CN)_2$ . Weiße Kugeln entsprechen den S-Atomen, schwarze den C-Atomen sowie die schraffierte Kugeln den N-Atomen.

### Experimentelles

Frisch hergestelltes  $S_9Cl_2$  [7] (1.25 mmol) wurde in 20 mL wasserfreiem  $CS_2$  gelöst, auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühen mit 1.56 mmol  $Hg(SCN)_2$  versetzt. Nach 2 h wurde vom  $HgCl_2/Hg(SCN)_2$ -Gemisch dekantiert, auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt (12 h), erneut dekantiert, auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt und bis zur Trübung mit  $n$ -Hexan versetzt. Beim Abkühlen auf  $-50^\circ\text{C}$  kristallisiert reines  $S_9(CN)_2$  aus (Ausb. 21%). Korrekte C,N,S-Analyse;  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.69 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta = 109.9$ ; FT-Raman:  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2153/2145 (\text{C}\equiv\text{N}), 666 (\text{C}-\text{S}), 483/466/454/438/427/402 (\text{S}-\text{S} \text{ und } \delta_{SCN})$ .

Eingegangen am 2. Juli 1993 [Z. 6186]

- [1] Übersicht: R. Steudel, M. Kustos in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg. R. B. King), Wiley, Sussex, im Druck.
- [2] J. Hahn, Z. Naturforsch. B **1985**, *40*, 263.
- [3] N. Etzenbach, J. Hahn, F. Raber, Bruker Report **1990**, 44.
- [4] H. Schmidt, R. Steudel, Z. Naturforsch. B **1990**, *45*, 557; H. Schmidt, Dissertation, Technische Universität Berlin, **1992**.
- [5] M. Kustos, J. Pickardt, J. Albertsen, R. Steudel, Z. Naturforsch. B **1993**, *48*, 928.
- [6] H. Lecher, A. Goebel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1922**, *55*, 1481, 1483; F. Fehér, H. Weber, Chem. Ber. **1958**, *91*, 642 [die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen  $S_n(CN)_2$  mit  $n = 5, 7, 8$  wurden als Öle erhalten, die noch 3–7%  $HgCl_2$  enthielten].
- [7] R. Steudel, R. Strauss, D. Jensen, Chem. Ztg. **1985**, *109*, 349.
- [8] Kristallstrukturanalyse von  $S_9(CN)_2$  (kristallisiert aus  $CS_2/n$ -Hexan):  $M_r = 340.6 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 835.9(3)$ ,  $b = 590.6(1)$ ,  $c = 1222.0(4)$  pm,  $\beta = 102.30(1)^\circ$ ,  $V = 589.43 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ter}} = 1.919 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 15.74 \text{ cm}^{-1}$ . Datensammlung mit einem SIEMENS-Vierkreisdiffraktometer mit offenem  $110^\circ\text{-}\chi$ -Kreis und Kaltgasstrom zur Temperatureinstellung mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ) bei  $-110^\circ\text{C}$ . Kristalldimensionen:  $0.3 \times 0.14 \times 0.11 \text{ mm}$ . 1565 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $4^\circ < 2\theta < 58^\circ$ , 117 Parameter verfeinert,  $R = 0.037$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57493, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] a) A. Kutoglu, E. Hellner, Angew. Chem. **1966**, *78*, 1021; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1966**, *5*, 965; b) J. Steidel, R. Steudel, A. Kutoglu, Z. Anorg. Allg. Chem. **1981**, *476*, 171.
- [10] R. Steudel, K. Bergemann, M. Kustos, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [11] Tatsächlich ist die Zahl der Konformere etwas kleiner, da es bei einigen Torsionswinkelkombinationen zu einer zu starken Annäherung nicht aneinander gebundener Atome kommen würde.
- [12] R. Steudel, Z. Naturforsch. B **1983**, *38*, 543, zit. Lit.