

Addition von Alkenen an 5-(Trifluormethyl)-1,3,2,4,6-dithiatriazin

Roberto Maggiulli^a, Rüdiger Mews^{*a}, Mathias Noltemeyer^b, Werner Offermann^c, Rainer Paape^c und Wolf-Dieter Stohrer^c

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen^a,
Leobenerstraße, NW 2, D-2800 Bremen 33

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen^b,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Institut für Organische Chemie der Universität Bremen^c,
Leobenerstraße, NW 2, D-2800 Bremen 33

Eingegangen am 18. Mai 1990

Key Words: 1,3,2,4,6-Dithiatriazines / CNS Polycycles, structure determination / Calculations, MNDO

Addition of Alkenes to 5-(Trifluoromethyl)-1,3,2,4,6-dithiatriazines

Dechlorination of 1,3-dichloro-5-(trifluoromethyl)-1,3,2,4,6-dithiatriazine (**1**) with Ph_3Sb gives $(\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2)_n$ (**2**) in quantitative yield. By 1,3-addition of alkenes (dicyclopentadiene, cyclopentene, *cis*- and *trans*-2-butene, propene, and ethene) to **2** the corresponding penta- (**4a**), tri- (**5a**), and bicyclic ring systems **6a**, **6b**, **7**, **8a**, **8b**, and **9** are prepared in 65–85% yields. The molecular structures of **6a** and **7** were determined by single-crystal X-ray analysis; the other structures were derived

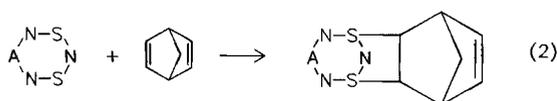
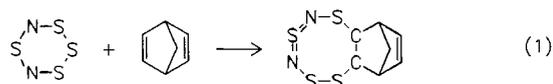
from NMR data. The NMR analyses are in accordance with MNDO calculations. For **4a** and **5a** only the thermodynamically favoured *anti*-isomers are found, as expected from these calculations; for **6** and **8** they show satisfactory agreement for *anti*/*syn*-proportions as determined by NMR spectroscopy. The product distribution corresponds to a symmetry-allowed alkene addition to a singlet dithiatriazine.

Cycloadditionen von Alkenen an SN-Heterocyclen sind seit längerer Zeit bekannt: das erste Beispiel dieser Art war die Addition von zwei Molekülen Norbornadien an S_4N_4 ¹. Strukturuntersuchungen haben gezeigt², daß die Additionen an benachbarte Schwefelatome erfolgt. Die Regioselektivität der Addition läßt sich aus der Symmetrie der Grenzorbitale verstehen³, die Reaktion ist auf elektronenreiche cyclische Alkene beschränkt⁴.

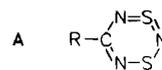
In jüngerer Zeit sind ähnliche Umsetzungen mit S_4N_2 ⁵, $\text{Ph}_3\text{PNS}_3\text{N}_3$ ⁶ und Dithiatriazinen AN_3S_2 ($\text{A} = \text{R}_2\text{P}^{7-9}$, $\text{RC}^{10, 11}$) durchgeführt worden. Während es bei der Reaktion von S_4N_2 mit Norbornadien zur Spaltung einer SS-Bindung und Ausbildung eines achtgliedrigen $\text{C}_2\text{S}_4\text{N}_2$ -Heterocyclus kommt, bleibt bei der Addition an Dithiatriazine das Ringgerüst erhalten.

und die Addition des Norbornadiens symmetrieerlaubt nach einem konzertierten Mechanismus abläuft.

Bei Dithiatriazinen (RCN_3S_2) liegen eingehendere Untersuchungen bisher nur für das Phenylderivat vor¹⁰; nach Strukturuntersuchungen bildet es im Festkörper Dimere. MNDO-Rechnungen ergeben für die Monomeren einen Triplett-Grundzustand, unabhängig von dem Rest R ($\text{R} = \text{H}$, NH_2 , F , C_6H_5)¹⁰. Ab-initio-Rechnungen nach besitzt die stabilste Form C_s -Symmetrie (A), auch hier ist die Triplett- C_{2v} -Struktur gegenüber der Singulett- C_{2v} -Struktur in HCN_3S_2 um $7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ begünstigt¹². Die bisher an das RCN_3S_2 -System vorgenommenen Additionen beschränken sich auf die Umsetzungen mit Norbornadien, die Grenzen dieser Reaktion und der Mechanismus sind nicht bekannt.



A = Ph_2P , Me_2P , $(\text{PhO})_2\text{P}^{7)}$, $\text{F}_2\text{P}^{8)}$, $(\text{CF}_3)_2\text{P}^{9)}$,
 $\text{PhC}^{10)}$; $\text{R}_2\text{N}^{11)}$



Im folgenden wird über die Umsetzung von $(\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2)_n$ mit cyclischen und acyclischen Alkenen berichtet, die Struktur der Reaktionsprodukte wird durch NMR-Untersuchungen und Röntgenbeugung bestimmt, MNDO-Rechnungen bestätigen die beobachtete Produktpalette.

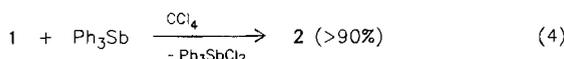
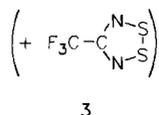
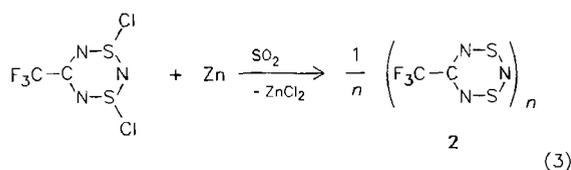
Ergebnisse und Diskussion

A) Präparative Untersuchungen

a) Synthese von 5-(Trifluormethyl)-1,3,2,4,6-dithiatriazin

Vor einiger Zeit gelang uns die Synthese von 5-(Trifluormethyl)-1,3,2,4,6-dithiatriazin (**2**) durch Reduktion der ent-

sprechenden Dichlorverbindung mit Zn in flüssigem SO_2 ¹³⁾ gemäß (3).



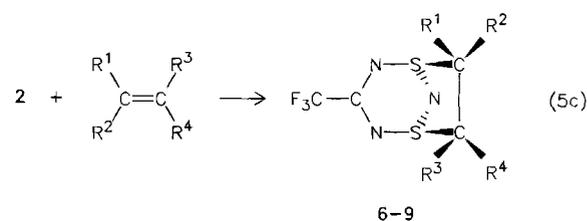
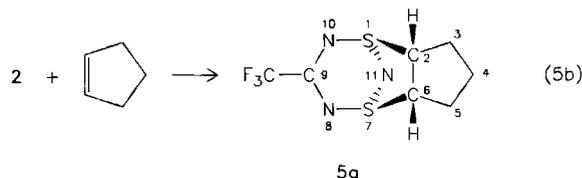
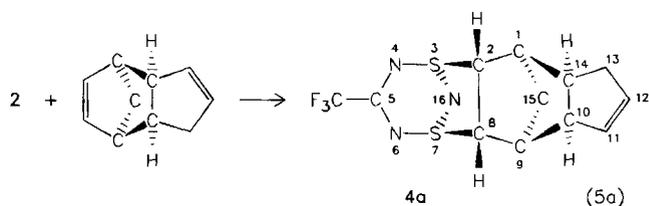
2 wird bei 0°C in langsamer Reaktion gebildet, bei höheren Temperaturen tritt verstärkt Zersetzung z.T. unter Bildung des Radikals **3**¹⁴⁾ ein. Inzwischen ist auch von anderen Arbeitsgruppen über die Reduktion von Dichlordithiazinen berichtet worden. Als besonders vorteilhaft hat sich die Dechlorierung mit Triphenylantimon erwiesen. Das relativ stabile Phenylderivat $(\text{PhCN}_2\text{S}_2)_2$ konnte isoliert und durch Strukturuntersuchungen eindeutig als Dimeres charakterisiert werden¹⁰⁾. Die entsprechenden 5-Dialkylamino-Verbindungen – auf diesem Wege in situ erzeugt – wurden als Norbornadien-Addukt abgefangen und durch Strukturuntersuchungen an diesem Addukt nachgewiesen¹¹⁾.

Die Reduktion von **1** gemäß Gl. (4) führt zu dem Dithiazin **2** in Ausbeuten > 90%. **2** ist ein roter Feststoff, der bei Raumtemperatur nur begrenzt haltbar ist. Auch unter trockenem Stickstoff zersetzt sich **2** innerhalb von 10–14 Tagen zu einer zähen öligen Masse. **2** ist nicht unzersetzt sublimierbar, in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Einkristalle für eine Strukturbestimmung konnten nicht erhalten werden. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit und der Löslichkeitseigenschaften ist anzunehmen, daß **2** ähnlich wie $(\text{PhCN}_2\text{S}_2)_2$ als Dimeres oder auch als Polymeres vorliegt. Massenspektrometrisch (EI, FI) läßt sich für **2** nur das Monomere nachweisen. ESR-spektroskopisch erhält man keinen Hinweis auf Radikale – entweder tritt keine Dissoziation in nachweisbaren Mengen in Monomere ein oder diese Monomere liegen im Singulettzustand vor.

Hinweise für die Erhaltung des Ringsystems in dem dechlorierten Produkt gibt die Reoxidation mit XeF_2 , Br_2 , $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ unter Bildung von $\text{F}_3\text{C}-\text{CN}_2\text{S}_2\text{R}_2$ [$\text{R} = \text{F}, \text{Br}, (\text{CF}_3)_2\text{NO}$]¹⁵⁾. Als Beweis sind die Produkte der Alkenaddition anzusehen.

β) Alken-Addition an 5-(Trifluormethyl)-1,3,2,4,6-diazatriazin (**2**)

Grenzoritalbetrachtungen (wie auch Orbitalkorrelationsdiagramme) lassen erwarten, daß die Addition von Alkenen an Singulett-Dithiazine symmetrieehrend ist¹⁶⁾. Nicht nur elektronenreiche Cycloalkene, auch acyclische Alkene liefern die Cycloaddukte in Ausbeuten von 65–75%, wobei die Konfiguration bezüglich der Doppelbindung erhalten bleibt, was einen konzertierten Mechanismus stützt.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		R ¹	R ²	R ³	R ⁴
6a	H	CH ₃	H	CH ₃	8a	H	CH ₃	H	H
b	CH ₃	H	CH ₃	H	b	CH ₃	H	H	H
7	CH ₃	H	H	CH ₃	9	H	H	H	H

Elektronenarme Alkene, wie z.B. $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$, werden nicht addiert. Während die Umsetzung mit Dicyclopentadien bereits nach 15 Minuten abgeschlossen ist, dauert die Bildung des Ethenaddukts ca. 20 Stunden. Die Ausbeuten bei diesen Umsetzungen werden lediglich durch die vorher erwähnte Zersetzung von **2** unter den Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) begrenzt: reagiert **2** mit Alkenen, so werden die entsprechenden Produkte gebildet. NMR-spektroskopisch läßt sich bei **7** und **9** jeweils nur ein Isomeres beobachten. Bei **4** und **5** zeigt die NMR-Analyse nur das sterisch begünstigste *anti*-Isomere. Bei **6** und **8** entsteht jeweils das *anti*-Isomere bevorzugt (Verhältnis zu dem jeweiligen *syn*-Isomeren im Rohprodukt 80:20 bzw. 65:35). Aus dem Isomerenmisch **6a** und **6b** läßt sich das schwer lösliche **6a** in reiner Form durch Waschen mit $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ als Rückstand erhalten und auch aus diesem Lösungsmittelgemisch umkristallisieren.

MNDO-Rechnungen stehen in Übereinstimmung mit diesen experimentellen Ergebnissen. Von den beiden möglichen Isomeren **4**, die durch Addition an die Doppelbindung im 6-Ring des Dicyclopentadiens möglich sind, ist laut Rechnung das experimentell gefundene *anti*-Isomer um ca. 30 kcal/mol stabiler als das *syn*-Isomer; bei **5** betragen diese Unterschiede zwischen den beiden denkbaren Isomeren ca. 2.5 kcal/mol, bei **6** und **8**, bei denen beide Isomere NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden, lediglich 1.5 bzw. 0.7 kcal/mol. Diese berechneten Energien korrespondieren –

jeweils gleiche Entropie je zweier Isomere vorausgesetzt – mit folgenden Isomerenverhältnissen: **5a:5b** = 99:1, **6a:6b** = 93:7 und **8a:8b** = 76:24.

B. Strukturbestimmungen an den Verbindungen **6a** und **7**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **6a**, Abb. 2 die von **7** im Kristall. Weitere Angaben zur Strukturbestimmung erhalten die Tabellen 1–5¹⁷⁾. Ein Vergleich der Daten zeigt, daß die Anordnung der Methylgruppen in der Brücke über dem Dithiatriazinring keinen großen Einfluß auf die Geometrie des CN₃S₂-Gerüsts ausübt. Wie die entsprechenden Winkel und Bindungslängen in **7** zeigen, geht von der Methylgruppe in der *syn*-Position keine merkliche sterische Wechselwirkung aus; der Dithiatriazinring ist nur wenig verzerrt. Auch die MNDO-Rechnungen belegen nur einen geringen Energieunterschied zwischen den Isomeren **6a** und **6b** (**6a** ist 1.5 kcal stabiler).

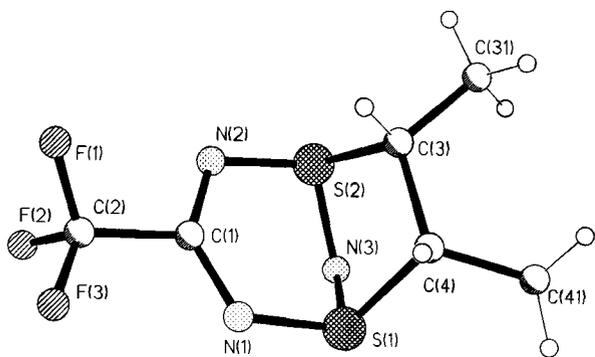


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a** im Kristall

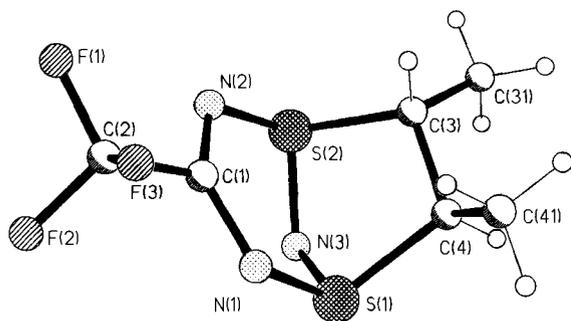


Abb. 2. Molekülstruktur von **7** im Kristall

Einen relativ großen Einfluß auf die Bindungslängen hat jedoch die kleine C–C-Brücke und die damit verbundene Verzerrung des Dithiatriazincyclus. In Schema 1 sind die experimentell gefundenen Bindungslängen von **6a** und **7** sowie den bisher experimentell untersuchten Dithiatriazinen und die MNDO-berechneten Bindungslängen (in Klammern) zusammengestellt.

Unseren früheren Untersuchungen¹⁶⁾ nach sollten Substituenten mit geringerer Elektronegativität im Vergleich zu solchen mit höherer Elektronegativität sowohl zu einer Verlängerung der benachbarten als auch der gegenüberliegen-

den SN-Bindungen führen, wobei der Einfluß auf die gegenüberliegenden SN-Bindungen geringer sein sollte als auf die benachbarten. Bei **6a** und **7** wird jedoch eine beträchtliche Verlängerung der gegenüberliegenden SN-Bindungen beobachtet. Dieses steht nicht unbedingt im Widerspruch zu den theoretischen Untersuchungen¹⁶⁾, da das CN₃S₂-Gerüst nur den Derivaten **1**, **10** und **11** untereinander recht ähnlich ist, sich jedoch deutlich von dem in **6a** und **7** unterscheidet. Die Überbrückung des Dithiatriazinsystems durch die C₂-Einheit führt zu einer starren Abwinkelung von N(3).

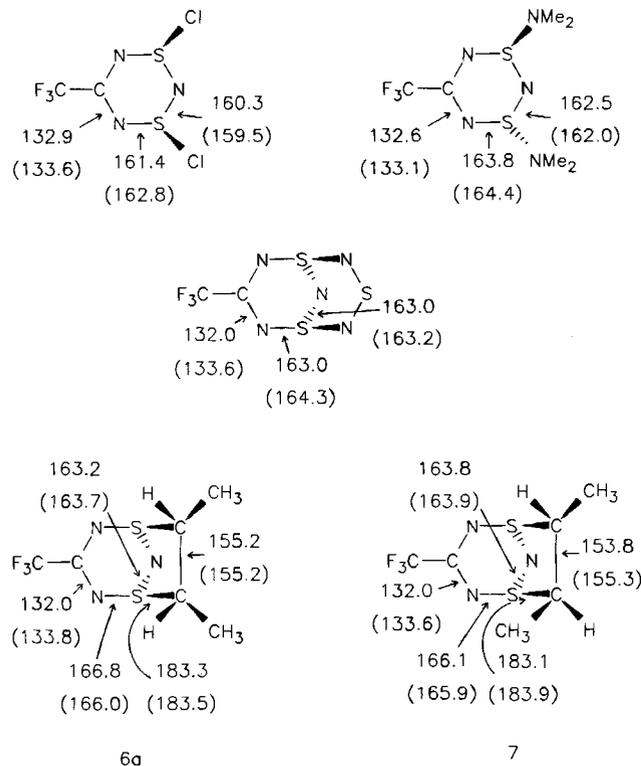
Tab. 1. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung (SHELXTL), Stoe-Vierkreisdiffraktometer Mo-K_α, T = 20°C, Profiloptimierte 2θ, ω-Abtastungen

	cis 6a	trans 7
Formel	C ₆ H ₈ F ₃ N ₃ S ₂	
Molmasse	243.3	
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	Pna2 ₁	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten		
a [pm]	696.1(5)	796.7(4)
b [pm]	1836.4(15)	1805.9(9)
c [pm]	771.2(5)	685.7(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	93.80(3)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [nm ³]	0.9858	0.9844
Formeleinheiten Z	4	4
Dichte ρ [Mg m ⁻³]	1.64	1.64
Absorptionskoeffizient μ _{Mo-K_α} [mm ⁻¹]:	0.53	0.53
Kristallgröße [mm ³]	0.2 · 0.5 · 1.0	0.5 · 0.5 · 0.9
Bis 2θ _{max} [°]	45	45
Gemessene Reflexe R	2483	2266
Symmetrieunabhängige R	1280	1289
R _{int}	0.013	0.009
Mit F _o > pσ(F _o); p =	3	3
beobachtete R	1267	1251
Verfeinerte Parameter	128	127
R = Σ(F _o - F _c) / Σ F _o	0.035	0.034
wR = R _w = [Σw(F _o - F _c) ² / Σw F _o ²] ^{1/2}	0.049	0.060
Wichtungsschema w ⁻¹ = σ ² (F _o) + g F _o ² ; g =	0.0004	0.0004
Restelektronendichte [10 ⁶ e pm ⁻³]		
Maximum/Minimum	0.3/-0.3	0.4/-0.3

Tab. 2. Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² · 10⁻¹) von **6a**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3285(5)	6435(2)	5079(5)	38(1)
N(1)	3622(4)	6892(2)	6361(5)	51(1)
S(1)	4576(2)	6531(1)	8145	52(1)
N(3)	4030(5)	5669(2)	8250(5)	47(1)
S(2)	4814(1)	5315(1)	6439(2)	38(1)
N(2)	3703(4)	5741(2)	4811(4)	44(1)
C(2)	2150(5)	6765(2)	3583(5)	48(1)
F(1)	2906(5)	6617(2)	2082(4)	99(1)
F(2)	380(4)	6503(2)	3557(5)	90(1)
F(3)	2000(4)	7473(1)	3676(4)	78(1)
C(3)	7186(4)	5765(2)	6306(5)	45(1)
C(31)	8780(5)	5223(2)	6604(8)	64(1)
C(4)	7081(6)	6434(2)	7529(6)	56(1)
C(41)	8260(7)	6383(3)	9208(8)	86(2)

Schema 1

Tab. 3. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **6a** (in Klammern mit MOPAC 2.0²¹) berechnete Werte)

C(1)-N(1)	131.7(5)	(133.8)	C(1)-N(2)	132.3(5)	(133.9)
C(1)-C(2)	152.4(5)	(158.2)	N(1)-S(1)	166.6(4)	(166.0)
S(1)-N(3)	162.9(3)	(163.6)	S(1)-C(4)	181.6(4)	(183.5)
N(3)-S(2)	163.5(4)	(163.7)	S(2)-N(2)	166.9(4)	(166.0)
S(2)-C(3)	184.9(3)	(183.5)	C(2)-F(1)	130.0(5)	(135.3)
C(2)-F(2)	132.2(5)	(135.5)	C(2)-F(3)	130.7(4)	(135.3)
C(3)-C(31)	150.8(5)	(153.0)	C(3)-C(4)	155.2(6)	(152.2)
C(4)-C(41)	153.6(8)	(153.0)			
N(1)-C(1)-N(2)	133.7(3)	(129.1)	N(1)-C(1)-C(2)	114.0(3)	(116.0)
N(2)-C(1)-C(2)	112.2(3)	(116.0)	C(1)-N(1)-S(1)	115.9(2)	(119.2)
N(1)-S(1)-N(3)	109.5(2)	(105.3)	N(1)-S(1)-C(4)	101.9(2)	(103.5)
N(3)-S(1)-C(4)	98.2(2)	(96.8)	S(1)-N(3)-S(2)	105.4(2)	(108.6)
N(3)-S(2)-N(2)	107.6(2)	(105.3)	N(3)-S(2)-C(3)	99.7(2)	(96.7)
N(2)-S(2)-C(3)	99.4(2)	(103.5)	C(1)-N(2)-S(2)	115.8(3)	(119.2)
C(1)-C(2)-F(1)	112.4(3)	(110.7)	C(1)-C(2)-F(2)	110.5(3)	(112.3)
F(1)-C(2)-F(2)	106.7(3)	(106.6)	C(1)-C(2)-F(3)	113.3(3)	(113.5)
F(1)-C(2)-F(3)	106.8(3)	(107.2)	F(2)-C(2)-F(3)	106.7(3)	(106.6)
S(2)-C(3)-C(31)	110.7(2)	(107.6)	S(2)-C(3)-C(4)	106.1(2)	(107.6)
C(31)-C(3)-C(4)	117.7(3)	(119.4)	S(1)-C(4)-C(3)	106.3(3)	(107.5)
S(1)-C(4)-C(41)	107.4(3)	(107.6)	C(3)-C(4)-C(41)	116.0(3)	(119.4)

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **7**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9071(3)	6477(1)	1193(3)	41(1)
N(1)	9251(3)	5767(1)	785(3)	43(1)
S(1)	7500(1)	5296(1)	199(1)	39(1)
N(3)	5923(3)	5714(1)	1173(3)	50(1)
S(2)	5956(1)	6562(1)	355(1)	51(1)
N(2)	7796(3)	6944(1)	1057(3)	52(1)
C(2)	10694(3)	6817(2)	2064(4)	54(1)
F(1)	10630(3)	7537(1)	2292(3)	86(1)
F(2)	11102(3)	6536(1)	3807(3)	106(1)
F(3)	11957(2)	6693(1)	958(3)	95(1)
C(3)	6221(3)	6365(2)	-2233(4)	47(1)
C(31)	4545(4)	6424(2)	-3421(5)	73(1)
C(4)	6996(3)	5586(2)	-2323(3)	42(1)
C(41)	8451(4)	5533(2)	-3616(4)	66(1)

Tab. 5. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **7** (in Klammern mit MOPAC 2.0²¹) berechnete Werte)

C(1)-N(1)	132.2(3)	(133.6)	C(1)-N(2)	131.8(3)	(133.9)
C(1)-C(2)	151.7(4)	(158.0)	N(1)-S(1)	166.0(2)	(165.6)
S(1)-N(3)	164.4(2)	(163.9)	S(1)-C(4)	182.6(2)	(183.2)
N(3)-S(2)	163.2(3)	(163.9)	S(2)-N(2)	166.2(2)	(165.9)
S(2)-C(3)	183.6(3)	(183.2)	C(2)-F(1)	131.1(4)	(135.5)
C(2)-F(2)	131.9(3)	(135.3)	C(2)-F(3)	131.9(4)	(135.3)
C(3)-C(31)	152.2(4)	(153.2)	C(3)-C(4)	153.8(4)	(155.3)
C(4)-C(41)	150.9(4)	(153.0)			
N(1)-C(1)-N(2)	134.3(2)	(128.3)	N(1)-C(1)-C(2)	112.0(2)	(115.2)
N(2)-C(1)-C(2)	113.7(2)	(116.4)	C(1)-N(1)-S(1)	116.6(2)	(120.1)
N(1)-S(1)-N(3)	108.6(1)	(105.1)	N(1)-S(1)-C(4)	102.2(1)	(105.6)
N(3)-S(1)-C(4)	97.3(1)	(95.2)	S(1)-N(3)-S(2)	105.1(1)	(108.8)
N(3)-S(2)-N(2)	108.9(1)	(105.0)	N(3)-S(2)-C(3)	98.9(1)	(96.8)
N(2)-S(2)-C(3)	101.8(1)	(103.3)	C(1)-N(2)-S(2)	114.7(2)	(119.8)
C(1)-C(2)-F(1)	114.1(2)	(113.4)	C(1)-C(2)-F(2)	110.7(2)	(110.8)
F(1)-C(2)-F(2)	106.5(2)	(106.2)	C(1)-C(2)-F(3)	111.6(2)	(112.3)
F(1)-C(2)-F(3)	105.9(3)	(107.1)	F(2)-C(2)-F(3)	107.7(2)	(106.2)
S(2)-C(3)-C(31)	110.5(2)	(108.7)	S(2)-C(3)-C(4)	106.8(2)	(107.6)
C(31)-C(3)-C(4)	112.5(2)	(115.4)	S(1)-C(4)-C(3)	106.7(2)	(107.7)
S(1)-C(4)-C(41)	114.1(2)	(113.7)	C(3)-C(4)-C(41)	114.1(2)	(115.7)

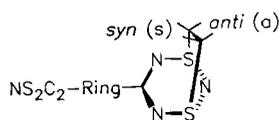
C. NMR-Spektren

Neben der Bestimmung von chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Verbindungen **6**, **7** und **9** war die Erarbeitung von Strukturvorschlägen für den Pentacyclus **4**, den Tricyclus **5** und die eindeutige Zuordnung der Isomeren **8a** und **8b** von Bedeutung, da für die letzten Verbindungen keine Einkristalle erhalten wurden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **4** wurde durch iterative Simulation vollständig analysiert. Durch Vergleich der Verschiebungswerte δ und Kopplungskonstanten J mit den Daten der kristallographisch identifizierten *syn/anti*-Isomeren **6a** und **6b** lassen sich auch bei den anderen Verbindungen die Signale der *syn*- oder *anti*-ständigen Protonen und Methylgruppen zuordnen (Tab. 6). In die Zuordnung gehen auch Kopplungsmatrizes ein, die sich aus den iterativen Spektren-Simulationen ergaben. Auf die Berechnung des hochkomplexen Spektrums von **5** wurde verzichtet, da sich dessen Struktur bereits aus der Signallage der beiden dem Heterosystem benachbarten Protonen ergibt.

Die Verschiebungswerte lassen sich so verstehen, daß die Einführung einer Methylgruppe das Signal des geminalen Protons um mehr als 0.5 ppm nach tiefem Feld, das des räumlich benachbarten vicinalen Protons um 0.5–0.7 ppm zu hohem Feld schiebt. Ausgehend von der plausiblen Vermutung, in der Stammverbindung **9** stünden die Protonen weitestgehend gestaffelt, darf man aus dem Vergleich der vicinalen Kopplungskonstanten schließen, daß die Substituenten an der C–C-Bindung im NS₂C₂-Fünfring in den Verbindungen **4**, **6**, **7** und **8** um 10–20°C weiter auseinander gedreht sind.

Die Struktur von **4** wurde nur aus den NMR-Spektren erschlossen. Ein früher von uns vorgeschlagener Algorithmus, der aus den 2-D-Korrelationssignalen automatisch die Konstitution ableitet¹⁸⁾, versagte, da ³J_{HH} und ⁿJ_{HH} ($n > 3$) in **4** nicht mehr hinreichend unterschieden werden können. Einerseits fehlen einige Kopplungen ³J, da die entsprechenden Diederwinkel nahe 90° sind, andererseits erzeugt das starre Gerüst relativ große W-, Allyl- und Homoallyl-kopplungen. Daher läßt sich die Korrelationsmatrix (Tab. 7), die sich aus den Korrelationsspektren und der iterativen Simulation des Protonenspektrums ableiten läßt,

Tab. 6. ¹H-NMR-Verschiebungswerte δ und Kopplungskonstanten J [Hz] der Protonen in den Verbindungen 4–9

Verbindung (Solvens)	δ		3J				2J			
	CH _{3a}	CH _{3s}	H _a	H _s	H _a H _s	H _a H _a	H _s H _s	H _a CH _{3s}	H _s CH _{3a}	H _a H _s
6a (CDCl ₃)	1.237	—	—	4.933	—	—	7.2	—	7.7	—
6b (CDCl ₃)	—	1.672	3.717	—	—	10.5	—	7.2	—	—
7 (CDCl ₃)	1.346	1.833	3.364	4.364	5.4	—	—	7.0	7.3	—
8a (CDCl ₃)	1.276	—	2.834	4.576 ^{a)}	3.8	—	7.0	—	7.4	–12.7
				5.115 ^{b)}						
8b (CDCl ₃)	—	1.928	3.513 ^{a)}	3.873	5.9	10.3	—	7.0	—	–12.6
			3.885 ^{b)}							
9 (CD ₃ CN)	—	—	3.335	4.556	4.3	11.5	7.7	—	—	–12.6
4 (CDCl ₃)	—	—	—	4.670	—	—	5.8	—	—	—
				4.655						
5 (CD ₃ CN)	—	—	—	5.16	—	—	^{c)}	—	—	—

^{a)} Methylen-H. — ^{b)} Methin-H. — ^{c)} Nicht bestimmt.

nicht in eine chemisch sinnvolle Struktur umsetzen. Der Vergleich mit tabellierten δ - und J -Werten sowie die Abschätzung von Diederwinkeln¹⁹⁾ ergibt jedoch die Struktur **B**.

Die so zugeordneten Verschiebungswerte stimmen hinreichend mit den für das *endo*-Cyclopentadiendimere ermittelten²⁰⁾ überein. Der Fünfring ist auch deshalb als *endo*-ständig anzusehen, weil W-Kopplungen zwischen H5 und H7 und H11 fehlen und weil H5 mit H6 und H7 mit H8 Kopplungen von ca. 5 Hz haben, was mit einem am Modell abgeschätzten Diederwinkel um 30° zu vereinbaren ist. Der Heterocyclus dagegen steht *exo*, so daß H3 und H4

mit ihren Nachbarn H6 und H8 Diederwinkel von etwa 90° einschließen und daher nicht beobachtbar mit diesen koppeln. H3 und H4 zeigen außerdem je eine W-Kopplung zu H12, was unverständlich wäre, wenn sie in *exo*-Position ständen. Die Verschiebungswerte von H3 und H4 sowie die Kopplungskonstante $^3J_{3,4}$ (vgl. Tab. 7) legen nahe, daß diese Protonen *syn*, das carbocyclische System demzufolge *anti* zum Heterosechseckring stehen.

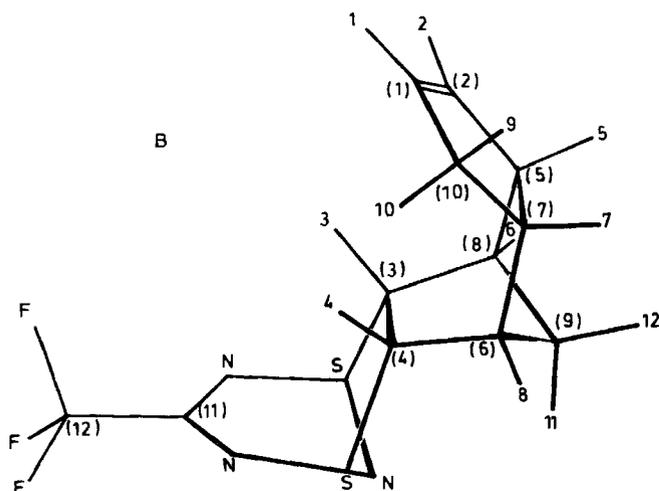
Die ¹³C-NMR-Daten sind in Tab. 8 zusammengestellt. Da für das Isomerengemisch **8a/8b** keine C,H-Korrelation aufgenommen wurde, sind vier Zuordnungen paarweise aus-

Tab. 7. Korrelationsmatrix. ¹H-Verschiebungswerte δ (unterstrichen) und H-H-Kopplungskonstanten in Hz^{a)}

C		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
H		1	2	3	4	5	8	7	6	11	12	9	10
1	1	<u>5.930</u>	5.6			–2.5						2.2	2.2
2	2		<u>5.655</u>			2.2						–2.2	–2.2
3	3			<u>4.670</u>	5.8					1.8			
4	4				<u>4.655</u>					1.8			
5	5					<u>3.170</u>		10.4	5.4			2.2	3.3
6	8						<u>2.535</u>	4.9	1.5	2.5	1.0		
7	7							<u>2.560</u>				9.5	3.3
8	6								<u>2.745</u>				
	11												
9	12									<u>1.930</u>	–11.2		
	9										<u>1.240</u>		
10												<u>2.440</u>	–18.4
	10												<u>2.350</u>

^{a)} Die Korrelationsmatrix gibt an, welches Proton mit welchem Kohlenstoffatom durch $^1J_{CH}$ -Kopplungen (aus einem Heterokorrelationspektrum, ohne Angabe des Wertes von $^1J_{CH}$) und welche Protonen untereinander durch $^nJ_{HH}$ (aus einem Homokorrelationspektrum) verknüpft sind. Die Größe von $^nJ_{HH}$ wurde durch Spektrensimulation bestimmt.

tauschbar. Von **6b** konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Auch die ^{13}C -NMR-Parameter bestätigen die oben ausgeführten Strukturvorstellungen.



Tab. 8. ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte δ (jeweils obere Zeile) und Kopplungskonstanten J in Hz (zweite und folgende Zeilen) der C-Atome in 4–9

Verbindung (Solvens)	C12	C11	C4 ^{a)}	C3	CH _{3a}	CH _{3s}					
6a (CDCl ₃)	117.23	152.63	79.88	79.88	11.68						
	280.5	35.9	148.0	148.0	130.9						
7 (CDCl ₃)	117.18	153.87	81.37 ^{b)}	85.19 ^{c)}	11.82	17.60					
	280.6	35.9	148.2	142.1	131.3	130.3					
			4.6	5.0	3.8	6.2					2.9
8a (CDCl ₃)	117.29 ^{d)}	153.45 ^{e)}	78.3 ^{d)}	68.35 ^{d)}	12.74						
	280.0	35.8		146.6	132.7						
8b (CDCl ₃)	117.25 ^{d)}	154.87 ^{e)}	79.32 ^{d)}	70.70 ^{d)}		18.36					
	281.3	35.8	143.3	146.0		130.0					
9 (CD ₃ CN)	118.75	154.41	66.15	66.15							
	279.8	35.1	149.5	149.5							
			147.9	147.9							
4 (CDCl ₃)	117.5	153.5	86	83.5							
	279.8	35.6									
5 (CD ₃ CN)	118.52	153.11	86.30	86.30							
	279.8	35.6									
	C1	C2	C5	C6	C7	C8	C9	C10			
4	134	130	53	42.5	42	41	36	31.5			
5				31.33		31.33	26.22				

^{a)} Die Numerierung entspricht der Signalreihenfolge im Spektrum von **4**. – ^{b)} C4 trägt CH_{3s}. – ^{c)} C3 trägt CH_{3a}. – ^{d), e), f), g)} Die Zuordnung kann paarweise vertauscht werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen Ethen, Propen, *cis*- und *trans*-2-Buten, Cyclopenten, Dicyclopentadien sowie Ph₃Sb sind käuflich, CF₃CN₃S₂Cl₂ wurde nach Literaturvorschrift^{13,16)} dargestellt. Alle

Operationen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer 180 bzw. 325, Nicolet-DX-5-FT, Nujol bzw. Kel-F-Verreibungen zwischen KBr-Platten. – ¹H; ¹⁹F; ¹³C-NMR: Bruker WP80 SY, Bruker AC80, Bruker AM250, Bruker WH360, 10–30proz. Lösungen in CDCl₃ oder CD₃CN, TMS bzw. CFCl₃ int. Stand. – MS: Varian MAT CH-5 bzw. MAT CH-7A und Finnigan MAT 8230 System, EI (70 eV) und FI. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

5-(Trifluormethyl)-1λ²,3λ⁴,2,4,6-dithiatriazin (2): Zu einer Lösung von 1–2.5 g (3.9–9.7 mmol) CF₃CN₃S₂Cl₂ in ca. 25 ml CCl₄ wurde nach Abkühlen auf 0°C unter Rühren schnell die äquimolare Menge Ph₃Sb in ca. 15 ml CCl₄ gegeben, wobei sofort ein rotbraunes Pulver ausfiel. Dieses konnte durch sofortiges Abfiltrieren unter N₂ und Trocknen i. Vak. isoliert werden. Die Ausbeuten lagen jeweils zwischen 85 und 95% **2**, Schmp. 93°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹ w, 1575 w, 1505 w, 1450 s, 1385 m, 1375 m, 1305 w, 1220 vw, 1200 vs, 1140 vs, 1020 w, 1000 w, 950 m, 910 s, 785 s, 775 s, 750 vw, 735 m, 725 s, 675 s, 565 m, 540 m, 500 m, 445 s, 405 s, 355 m. – ¹⁹F-NMR: CF₃ δ = -74.76 (s). – MS (EI): m/z (%) = 187 (21) [M⁺], 173 (4) [CF₃CN₂S₂⁺], 127 (3) [CF₃CNS⁺], 92 (21) [S₂N₂⁺], 78 (11) [S₂N⁺], 76 (12) [CF₂CN⁺], 69 (30) [CF₃⁺], 46 (100) [NS⁺], 32 (11) [S⁺]. – MS (FI): m/z (%) = 187 (100) [M⁺], 173 (51) [CF₃CN₂S₂⁺], 133 (3), 127 (2) [CF₃CNS⁺], 76 (2) [CF₂CN⁺], 69 (3) [CF₃⁺]. C₂F₃N₃S₂ (187.2) Ber. C 12.8 N 22.5 Gef. C 12.9 N 22.3

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 4 und 5: Zu 300–400 mg (1.6–2.1 mmol) **2** in 20 ml CCl₄ wurden unter Rühren äquimolare Mengen Cyclopenten bzw. Dicyclopentadien in 10 ml CCl₄ getropft. Nach kurzer Zeit war das wenig lösliche **2** vollständig umgesetzt und eine klare hellgelbe bzw. hellrote Lösung wurde erhalten. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. blieb das Produkt zurück, das mit wenig CCl₄ bei -15°C gewaschen wurde.

5-(Trifluormethyl)-3λ⁴,7λ⁴-dithia-4,6,16-triazapentacyclo[7.5.1.1.3⁷.0^{2,8}.0^{10,14}]hexadeca-3(16),4,6,11-tetraen (4a): Ausb. 73.5%, Schmp. 169°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2920 cm⁻¹ w, 2880 vw, 2840 vw, 1530 vw, 1455 s, 1370 w, 1320 w, 1305 w, 1290 w, 1270 m, 1235 w, 1175 vs, 1130 vs, 1070 w, 940 w, 910 vw, 870 vw, 795 m, 770 s, 760 m, 745 s, 720 s, 700 w, 690 vw, 560 w, 550 m, 510 m, 480 vw, 450 vw, 400 w, 390 m, 365 m. – ¹⁹F-NMR: CF₃ δ = -76.24 (s). – MS (EI): m/z (%) 319 (1) [M⁺], 273 (0.6) [CF₃CN₂SC₁₀H₁₂⁺], 98 (8) [SC₅H₆⁺], 92 (20) [S₂N₂⁺], 78 (17) [S₂N⁺], 69 (15) [CF₃⁺], 67 (35) [C₅H₇⁺], 66 (100) [C₅H₆⁺], 65 (29) [C₅H₅⁺], 64 (8) [C₅H₄⁺], 51 (11) [C₄H₃⁺], 46 (63) [NS⁺], 39 (42) [C₃H₃⁺]. – MS (FI): m/z (%) = 319 (100) [M⁺], 187 (49) [CF₃CN₃S₂⁺], 173 (8) [CF₃CN₂S₂⁺], 132 (46) [C₁₀H₁₂⁺].

C₁₂H₁₂F₃N₃S₂ (319.4) Ber. C 45.1 H 3.8 N 13.2 Gef. C 45.1 H 3.8 N 13.2

9-(Trifluormethyl)-1λ⁴,7λ⁴-dithia-8,10,11-triazatricyclo[5.3.1.0]-deca-1(11),7,9-trien (5a): Ausb. 42.5%, Schmp. 143°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1435 cm⁻¹ m, 1375 w, 1305 w, 1270 vw, 1180 vs, 1125 vs, 935 vw, 875 vw, 845 vw, 755 m, 770 s, 745 s, 655 vw, 615 w, 565 w, 550 m, 510 m, 495 w, 405. – ¹⁹F-NMR: CF₃ δ = -76.45 (s). – MS (EI): m/z (%) = 255 (2) [M⁺], 251 (1) [CF₃CN₃S₂C₅H₄⁺], 187 (100) [CF₃CN₃S₂⁺], 173 (5) [CF₃CN₂S₂⁺], 92 (38) [S₂N₂⁺], 78 (11) [S₂N⁺], 69 (28) [CF₃⁺], 68 (34) [C₅H₆⁺], 57 (8) [CFCN⁺], 53 (15) [C₄H₅⁺], 46 (88) [NS⁺], 39 (31) [C₃H₃⁺]. – MS (FI): m/z (%) = 255 (100) [M⁺], 187 (30) [CF₃CN₃S₂⁺], 68 (5) [C₅H₆⁺].

C₇H₈F₃N₃S₂ (255.3) Ber. C 32.9 H 3.2 N 16.5 Gef. C 33.0 H 3.3 N 16.5

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen **6**, **7**, **8** und **9**: In einer zwischenklügeligen Steckfalle mit Teflonventil wurden jeweils 400–1000 mg (2.15–5.34 mmol) **2** vorgelegt und ein geringer Überschuß des entsprechenden Alkens sowie ca. 10–15 ml SO₂ hinzukondensiert. Nach schnellem Erwärmen auf Raumtemp. und mindestens 24stdg. Rühren war das wenig lösliche CF₃CN₃S₂ praktisch völlig umgesetzt und eine klare, rotbraune Lösung entstanden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. verblieb ein von bräunlichen Zersetzungsprodukten verschmutzter Feststoff. Waschen mit wenig Diethylether bei –15°C ergab jeweils ein nahezu weißes Pulver.

cis-6,7-Dimethyl-3-(trifluormethyl)-1λ⁴,5λ⁴-dithia-2,4,8-triazabicyclo[3.2.1]octa-1(8),2,4-trien (**6**): Ausb. 67%, Schmp. 114°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2975 cm⁻¹ w, 2964 vw, 2935 m, 2871 vw, 1598 vw, 1558 w, 1496 s, 1481 s, 1467 s, 1442 m, sh, 1388 m, 1378 s, 1313 m, 1271 w, sh, 1204 vs, 1182 vs, 1140 vs, 1032 w, 1020 w, 997 m, 986 w, 934 w, 808 m, 797 m, 774 s, 754 s, 721 w, 710 m, 600 m, 581 m, 563 m, 542 w, 505 m, 494 s, 419 m, 395 m. – ¹⁹F-NMR: CF₃ δ = –75.94 (s) (*syn*). –76.25 (s) (*anti*). – MS (EI): *m/z* (%) = 243 (4) [M⁺], 224 (1) [CF₃CN₃S₂C₄H₈⁺], 201 (1) [CF₃CN₃S₂CH₂⁺], 197 (3) [CF₃CN₃SC₄H₈⁺], 187 (100) [CF₃CN₃S₂⁺], 173 (2) [CF₃CN₃S₂⁺], 141 (2) [CF₃CN₂S⁺], 127 (1) [CF₃CNS⁺], 92 (50) [S₂N₂⁺], 88 (28) [SC₄H₈⁺], 78 (6) [S₂N⁺], 70 (5) [NC₄H₈⁺], 69 (5) [CF₃⁺], 56 (34) [C₄H₈⁺], 55 (20) [C₄H₇⁺], 46 (55) [NS⁺], 41 (25) [C₃H₅⁺], 39 (7) [C₃H₄⁺], 29 (6) [C₂H₅⁺], 28 (4) [C₂H₄⁺], 27 (8) [C₂H₃⁺].

C₆H₈F₃N₃S₂ (243.3) Ber. C 29.6 H 3.31 S 26.4
Gef. C 28.9 H 3.33 S 25.7

Einkristalle konnten durch Umkristallisieren aus Diethylether gewonnen werden.

trans-6,7-Dimethyl-3-(trifluormethyl)-1λ⁴,5λ⁴-dithia-2,4,8-triazabicyclo[3.2.1]octa-1(8),2,4-trien (**7**): Ausb. 66%, Schmp. 100°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2993 cm⁻¹ w, 2982 w, 2965 vw, 2938 m, 2873 w, 1550 w, 1497 s, 1478 s, 1458 s, 1449 s, 1386 s, 1343 w, 1327 m, 1282 w, 1208 vs, 1174 vs, 1138 vs, 1086 m, 1059 w, 1035 w, 993 m, 982 w, sh, 935 w, 837 w, 801 s, 774 s, 752 s, 714 m, 679 w, 621 w, 565 m, sh, 554 m, 536 w, 498 s, 449 w, 430 m, 419 vw, 397 m. – ¹⁹F-NMR: CF₃ δ = –76.10 (s). – MS (EI): *m/z* (%) = 243 (3) [M⁺], 224 (1) [CF₂CN₃S₂C₄H₈⁺], 201 (1) [CF₃CN₃S₂CH₂⁺], 197 (2) [CF₃CN₃SC₄H₈⁺], 187 (100) [CF₃CN₃S₂⁺], 173 (8) [CF₃CN₃S₂⁺], 138 (35) [S₃N₃⁺], 92 (35) [S₂N₂⁺], 88 (25) [SC₄H₈⁺], 78 (8) [S₂N⁺], 69 (4) [CF₃⁺], 56 (10) [C₄H₈⁺], 55 (8) [C₄H₇⁺], 46 (33) [NS⁺], 41 (7) [C₃H₅⁺].

C₆H₈F₃N₃S₂ (243.3) Ber. C 29.6 H 3.31 S 26.4
Gef. C 29.5 H 3.30 S 26.6

Einkristalle konnten durch Umkristallisieren aus Diethylether gewonnen werden.

6-Methyl-3-(trifluormethyl)-1λ⁴,5λ⁴-dithia-2,4,8-triazabicyclo[3.2.1]octa-1(8),2,4-trien (**8**): Ausb. 67%, Schmp. 104°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3018 cm⁻¹ w, 2996 m, 2966 m, 2929 m, 1553 w, 1494 s, 1483 s, 1465 s, 1417 m, 1367 s, 1289 w, 1260 m, sh, 1206 vw, 1179 vs, 1141 vs, 1060 m, 1043 m, 999 m, 935 w, 891 m, 866 m, 845 m, 799 s, 774 s, 752 s, 721 w, 700 m, 615 m, 557 m, 545 m, 495 m, 474 m, 443 m, 407 m. – ¹⁹F-NMR: CF₃ δ = –75.90 (s), –76.13 (s). – MS (EI): *m/z* (%) = 229 (6) [M⁺], 187 (100) [CF₃CN₃S₂⁺], 92 (44) [S₂N₂⁺], 78 (6) [S₂N⁺], 74 (11) [SC₃H₆⁺], 69 (5) [CF₃⁺], 46 (57) [NS⁺], 42 (5) [C₃H₆⁺], 41 (10) [C₃H₅⁺], 39 (9) [C₃H₄⁺].

C₅H₆F₃N₃S₂ (229.2) Ber. C 26.2 H 2.64 S 28.0
Gef. C 26.8 H 3.00 S 27.2

3-(Trifluormethyl)-1λ⁴,5λ⁴-dithia-2,4,8-triazabicyclo[3.2.1]octa-1(8),2,4-trien (**9**): Ausb. 76%, Schmp. 186°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1550 cm⁻¹ w, 1489 s, 1472 s, 1451 s, 1424 s, 1407 s, 1376 s, 1192 vs, 1170 vs, 1148 vs, 1076 s, 937 w, sh, 927 s, 799 s, 750 vs, 721 m, sh, 704 s, 633 m, 567 s, 542 m, 484 s, 415 s, 399 s. – ¹⁹F-NMR: CF₃ δ = –76.23 (s). – MS (EI): *m/z* (%) = 215 (6) [M⁺], 187 (100) [CF₃CN₃S₂⁺], 106 (4) [S₂N₃⁺], 92 (35) [S₂N₂⁺], 78 (30) [S₂N⁺], 69 (11) [CF₃⁺], 46 (58) [NS⁺].

C₄H₄N₃S₂ (215.2) Ber. C 22.3 H 1.87 S 29.8
Gef. C 22.3 H 1.95 S 30.2

CAS-Registry-Nummern

1: 93862-14-7 / **2**: 95095-38-8 / **4a**: 129812-15-3 / **5a**: 129832-97-9 / **6a**: 129812-16-4 / **6b**: 129832-98-0 / **7**: 129893-54-5 / **8a**: 129812-17-5 / **8b**: 129812-18-6 / **9**: 129812-19-7 / *cis*-2-Buten: 590-18-1 / *trans*-2-Buten: 624-64-6 / Propen: 115-07-1 / Ethen: 74-85-1 / Dicyclopentadien: 1755-01-7 / Cyclopenten: 142-29-0

- M. Becke-Goehring, D. Schläfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **356** (1968) 234.
- ^{2a)}A. M. Griffin, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31** (1975) 895. – ^{2b)}G. Ertl, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420** (1976) 155.
- T. Yamabe, K. Tanaka, A. Tachibana, K. Fukui, H. Kato, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 767.
- ^{4a)}M. R. Brinkman, C. W. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1550. – ^{4b)}W. L. Mock, I. Mehrotra, *J. Chem. Soc.* **1976**, 123.
- H. Koenig, R. T. Oakley, A. W. Cordes, M. C. Noble, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 1185.
- S. W. Liblong, R. T. Oakley, A. W. Cordes, M. C. Noble, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 2062.
- N. Burford, T. Chivers, A. W. Cordes, W.-G. Laidlaw, M. C. Noble, R. T. Oakley, P. N. Swepston, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1282.
- N. Burford, T. Chivers, R. T. Oakley, T. Oswald, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 712.
- H. W. Roesky, J. Lucas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1583.
- ^{10a)}R. T. Boeré, C. L. French, R. T. Oakley, A. W. Cordes, J. A. J. Privett, S. L. Craig, J. B. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7710. – ^{10b)}A. W. Cordes, S. L. Craig, J. A. J. Privett, R. T. Oakley, R. T. Boeré, *Acta Cryst., Sect. C*, **42** (1986) 508.
- T. Chivers, F. Edelmann, J. F. Richardson, N. R. M. Smith, O. Treu, jr., M. Trsic, *Inorg. Chem.* **25** (1980) 2119.
- R. E. Hoffmeyer, W.-T. Chan, J. D. Goddard, R. T. Oakley, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 2279.
- H. U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1389.
- H.-U. Höfs, J. W. Bats, R. Gleiter, G. Hartmann, R. Mews, M. Eckert-Maksic, H. Oberhammer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3781.
- E. Jaudas-Prezel, R. Maggiulli, R. Mews, H. Oberhammer, T. Paust, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2123.
- Vgl. dazu Abb. 4 in: R. Maggiulli, R. Mews, W.-D. Stohrer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1881, es müssen lediglich die Kombinationen n₊ und n₋ durch π und π* ersetzt werden.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54712, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- W. Offermann, W. Kuhn, J. Stelten, D. Leibfritz, G. v. Kiedrowski, L. F. Tietze, *Tetrahedron* **42** (1986) 2215.
- E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Tabellen zur Strukturauflösung organischer Verbindungen*, Springer-Verlag, Berlin 1981.
- R. G. Foster, M. C. McIvor, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 188; K. Nagakawa, S. Iwase, Y. Ishii, S. Hamanaka, M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 2391 (1977).
- QCPE-Programm 464.

[171/90]