Metallkomplexe mit funktionalisierten Schwefelliganden, XV [1]. Reaktionen von Platin(0)-Komplexen mit 1,2,4-Trithiolanen, 1,2,4,5-Tetrathianen, 1,2,3,5,6-Pentathiepanen sowie Thioketonen. Kristallstrukturanalyse von $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-Ph_2C=S)$

Metal Complexes of Functionalized Sulfur Containing Ligands, XV [1]. Reactions of Platinum(0) Complexes with 1,2,4-Trithiolanes, 1,2,4,5-Tetrathianes, 1,2,3,5,6-Penta-thiepanes as well as Thioketones. X-Ray Structure Analysis of $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-Ph_2C=S)$

Wolfgang Weigand^a, Ralf Wünsch^a, Christian Robl^a, Grzegorz Mloston^b, Heinrich Nöth^c und Manfred Schmidt^c

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena

^b University of Lodz, Division of Heteroorganic Compounds, Narutowicza 68, PL-90-136 Lodz

^c Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstraße 5-13 (Haus D), 81377 München

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Weigand (E-mail: c8wewo@rz.uni-jena.de) oder Prof. Dr. G. Mloston (E-mail: gmloston@krysia.uni.lodz.pl)

Herrn Prof. Dr. Dirk Walther zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. 55 b, 453-458 (2000); eingegangen am 28. Februar 2000

1,2,4-Trithiolanes, Thioketones, Platinum Complexes

3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolane (1) reacts with twofold excess of $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_2H_4)$ (4) to give a 1:1 mixture of the complexes $(Ph_3P)_2Pt(SCPh_2S)$ (6a) and $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-Ph_2C=S)$ (7a). Treatment of 3,3,6,6-tetraphenyl-1,2,4,5-tetrathiane (2) with a fourfold excess of 4 yields $[Pt_2(PPh_3)_4(\mu-S)_2]$ (8) and the platinum(0) compound 7a. The reaction of the 1,2,3,5,6-pentathiepane 3 with a fourfold excess of 4 affords a 1:1:1 mixture of 8, the platinum(0) complex 7b and the bis-thiolato platinum(II) complex 6b. The thioketone complexes 7a-c were formed in smooth reactions of 4 with the thioketones 5a-c. The molecular structure of $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-Ph_2C=S)$ (7a) has been established by single-crystal X-ray analysis.

Einleitung

Schwefelhaltige Heterocyclen vom Typ **I-III** sind in der belebten Natur weit verbreitet [1]. Trithiolane **I**, Tetrathiane **II** und Pentathiepane **III** wurden im Shiitakepilz (*Lentinus edodes* Sing.) und im Aroma von gekochtem Rindfleisch nachgewiesen [2, 3].



Schema 1. Strukturtypen Trithiolane I, Tetrathiane II und Pentathiepane III.

Außerdem sind die Verbindungsklassen I-III von hohem synthetischen und mechanistischen Interes-

se, insbesondere um reaktive Zwischenstufen wie Thiosulfine V, Dithiirane VII und deren Derivate zu gewinnen, nachzuweisen oder abzufangen. Thiosulfine wurden als reaktive 1,3-Dipole mit verschiedenen Dipolarophilen abgefangen; so entstehen z. B. bei der Reaktion mit den superdipolarophilen Thioketonen 1,2,4-Trithiolane [4]. In einigen Arbeiten wird ein Gleichgewicht zwischen Thiosulfinen V und Dithiiranen VII postuliert [5], vgl. Schema 2.

Vor kurzem konnten erstmals stabile Dithiirane hergestellt und isoliert werden; einige wurden auch röntgenographisch charakterisiert [6]. Dabei handelt es sich um sterisch stark abgeschirmte Systeme. Die Monooxidation eines Schwefelatoms in den Dithiiranen führt zu den Dithiiran-1-oxiden [6c,d, 7].

Die Wechselwirkung von Platin(0)-Reagenzien mit (a)cyclischen Oligosulfiden und deren S-Oxi-

K

0932–0776/00/0600–0453 \$ 06.00 © 2000 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · www.znaturforsch.com

Ph



Schema 2. Postuliertes Gleichgewicht zwischen Thiosulfinen V und Dithiiranen VII.

den wurde in den vergangenen Jahren intensiv studiert. Man fand jeweils im ersten Schritt eine Insertion des Metallatoms in eine Schwefel-Schwefel-Bindung [8]. Bisher wurde jedoch die Reaktivität der gesättigten, Schwefel-haltigen heterocyclischen Systeme I-III gegenüber niedervalenten, elektronenreichen Metallkomplexen unseres Wissens kaum untersucht. Es ist von Interesse zu prüfen, ob bei der Reaktion von Platin(0)-Reagenzien mit den Systemen I-III eine Insertion des Metallatomes in die Schwefel-Schwefel-Bindungen unter Bildung eines Metallacyclus erfolgt oder ob die Heterocyclen fragmentieren.

Ergebnisse

Die Schwefelheterocyclen 1-3 wurden jeweils in Toluol- oder THF-Lösung mit (Ph_3P)₂Pt(η^2 -C₂H₄) (4) im Molverhältnis 1:2 (1) bzw. 1:4 (2, 3) umgesetzt; dabei reagierte 1 bereits bei 0 °C, während 2 bei 60 °C und 3 bei R. T. reagierten. Der Verlauf der Reaktionen wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Analyse der Rohgemische deuten auf die Bildung von zwei (1, 2) bzw. drei Produkten (3) in nahezu äquimolaren Mengen hin. Während die Isolierung dieser Komplexe im Falle der Umsetzung von 4 mit dem Tetrathian 2 durch fraktionierte Kristallisation erfolgte, wurden die Substanzgemische, die bei der Reaktion von 4 mit 1 bzw. 3 entstanden, durch Vergleich mit unabhängig synthetisierten Verbindungen identifiziert.

Nach fraktionierter Kristallisation des Rohproduktes aus der Umsetzung von 2 mit 4 konnte ein mikrokristalliner beige-gelber Feststoff isoliert und als der bimetallische Sulfido-verbrückte Komplex 8 [20] identifiziert werden. Aus frühe-



ren Arbeiten [9] ist bekannt, daß 8 mit Methylenchlorid in (Ph₃P)₂Pt(SCH₂S) (9) und (Ph₃P)₂PtCl₂ überführt wird; diese Beobachtung konnten wir bestätigen und 9 röntgenstrukturanalytisch charakterisieren [10]. Nach Isolierung von 8 und Aufarbeitung der Mutterlauge ließ sich als weiteres Produkt der Platin(0)-Komplex 7a, der Thiobenzophenon als Ligand side-on gebunden enthält, isolieren. Komplex 7a zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum das Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems mit den entsprechenden ${}^{1}J({}^{195}Pt{}^{31}P)$ -Kopplungskonstanten von 3079 und 4533 Hz. Der Thiobenzophenonkomplex 7a kann unabhängig aus Thiobenzophenon 5a und dem Platin(0)-Komplex 4 leicht hergestellt werden; bei Zugabe von 4 zu einer tintenblauen Lösung von 5a in Toluol beobachtet man eine rasche Entfärbung der Reaktionslösung. Eine ähnlich schnelle Reaktion läuft bei der Umsetzung des Dithions 5c mit zwei Äquivalenten 4 ab; es fällt innerhalb weniger Minuten der 1:2-Komplex 7c als farbloser Niederschlag aus. Analog zu Komplex 7a zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum von 7c ebenfalls das Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems mit ${}^{1}J({}^{195}\text{Pt}{}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 2662 und 4650 Hz. Zahlreiche Reaktionen von Dithion 5c mit Halogenen oder elektrophilen Reagenzien wie Chlor oder Dichlorcarbenen [11] führen zu einem Gemisch von cis/trans-Addukten. Bei 7c wird jedoch ausschließlich ein Regioisomer gefunden, das aus sterischen Gründen vermutlich in der trans-Konfiguration vorliegt. Die Bildung des 1:2-Adduktes wurde zusätzlich massenspektrometrisch durch das Auftreten eines Signals bei m/e = 1086 bestätigt, das dem Fragment [M⁺-2PPh₃] zugeordnet werden kann. Mit dem Adamantanthion **5b** erhält man den Platin(0)-Komplex



7b, allerdings verläuft die Reaktion deutlich langsamer.

Röntgenstrukturanalyse von 7a (Abb. 1)

Aus Toluol erhielt man Kristalle von **7a**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die kristallographischen Daten sind Tab. 1 und ausgewählte Bindungslängen sowie -winkel sind Tab. 2 zu entnehmen.

Das Platinatom liegt in einer leicht verzerrt planaren Konfiguration vor, wobei der Interplanarwinkel der Ebenen durch P(1)-Pt-P(2) und C(1)-Pt-S(1) zu 6,3° bestimmt wurde. Der Thioketonligand ist *side-on* an das (Ph₃P)₂Pt(0)-Komplexfragment koordiniert. Durch die η^2 -Koordination ist der CS-Abstand in **7a** [178,1(9)] im Vergleich zu dem in **5a** [163,6(9) pm] [12] um etwa 15 pm deutlich verlängert; ein ähnlich großer CS-Abstand wird auch in dem Vanadiumkomplex [Cp₂V(Ph₂CS)]⁻ [176,2(4) pm] beobachtet [13]. Die unterschiedlichen Abstände von Pt-P(1) [225,7(2) pm] und von Pt-P(2) [231,5(2) pm] sind auf den *trans*-Einfluß des Schwefel- bzw. des Kohlenstoffatoms des Thioketonliganden zurückzuführen.

Wie oben beschrieben führt die Umsetzung von 1 mit zwei Äquivalenten 4 zu einem Gemisch von zwei Verbindungen. Im ³¹P-NMR-Spektrum



Abb. 1. Struktur von $7\mathbf{a} \cdot C_7 H_8$ im Kristall; H-Atome nicht abgebildet.

Tab. 1. Kristallographische Daten für $C_{49}H_{40}P_2PtS\cdot C_7H_8$ (7a).

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 11.218(4) Å
	b = 9,767(2) Å
	c = 41,708(6) Å
	$\beta = 94,29(3)^{\circ}$
Zellvolumen	4557(2) Å ³
Formeleinheit	Z = 4
Molekulargewicht	1010,0
$\rho_{(calc.)}$	$1,472 \text{ gcm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$3,232 \text{ mm}^{-1}$
Strahlung	Mo-K _{α} , $\lambda = 0,71073$ Å
Meßtemperatur	203 K
Gemessene Reflexe	7526
Unabhängige Reflexe	7115 ($R_{int} = 0.0589$)
Korrekturen	LP- und empirische
	Absorptionskorrektur
Verfeinerte Parameter	542
Extrema (max./min.)	+1,164/–1,284 e Å ⁻³
<i>R</i> -Werte ^a (mit $ F > 4\sigma_{ F }$)	$R_1 = 0,0432, wR_2 = 0,0867$
^a Gewichtung: $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2$ P = $(F_0^2 + 2 F_c^2)/3$.	+ $(0,0302 \text{ P})^2$ + 18,4804 P;

erkennt man zwei Signalsätze, die der Verbindung **7a** und dem Dithiolatokomplex **6a** zugeordnet werden. Beide Komponenten entstehen im Verhältnis 1:1, wie durch Vergleich der Intensitäten der entsprechenden³¹P-NMR-Signale fest-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 7a.

D (1) C (1)	2 1 11 (0)	B.(1) G(1)	2 200 (2)
Pt(1)-C(1)	2,141(9)	Pt(1)-S(1)	2,300(2)
Pt(1)-P(1)	2,257(2)	Pt(1)-P(2)	2,315(2)
S(1)-C(1)	1,781(9)		
C(1)-Pt(1)-P(1)	108,0(3)	P(1)-Pt(1)-S(1)	154,95(9)
P(1)-Pt-P(2)	101,67(9)	C(1)-Pt(1)-S(1)	47,1(3)
C(1)-Pt(1)-P(2)	150,0(3)	S(1)-Pt(1)-P(2)	103,36(9)
S(1)-C(1)-Pt(1)	71,2(3)	C(1)-S(1)-Pt(1)	61,7(3)

gestellt wurde. Die postulierte Struktur von **6a** steht im Einklang mit ¹³C-NMR- und massenspektrometrischen Daten: Im ¹³C-NMR-Spektrum erkennt man bei 88,53 ppm ein Signal, das dem quartären Kohlenstoffatom im Diphenylmethandithiolato-Liganden zuzuordnen ist. Außerdem zeigt das Massenspektrum des 1:1-Gemisches ein Signal bei m/e = 950, das dem Molekülion von **6a** entspricht. Das Molekülion von **7a** [M⁺] tritt bei m/e =918 auf. Versuche, das Gemisch von **6a** und **7a** zu trennen, blieben bisher ohne Erfolg.

Die Reaktion von **4** mit dem Pentathiepan **3** ergab ein äquimolares Gemisch von drei Verbindungen, die aufgrund ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopischer Daten als **6b**, **7b** und **8** identifiziert werden konnten.

Diskussion

Es ist bekannt, daß das Trithiolan 1 bei etwa 80 °C in das Thioketon **5a** und Thiobenzophenon-S-sulfid vom Typ V dissoziiert [4]. Letzteres liegt vermutlich im Gleichgewicht mit dem Diphenyldithiiran VII vor [5]. Eine solche Spaltung von 1 ist im Falle der Reaktion mit 4 bei 0 °C nicht anzunehmen. Für die Bildung von **6a** und **7a** schlagen wir einen mehr-



Schema 3. Möglicher Mechanismus für die Bildung von 6a und 7a aus 1 und 4.

stufigen Mechanismus vor, bei dem der erste Schritt eine Insertion des Platin(0)-Komplexfragmentes in die Disulfidbindung darstellt (**VIII**). Aus **IX** entstehen dann **6a** und **5a**; das Thioketon **5a** regiert gemäß Schema 3 mit dem Überschuß an **4** zu **7a**.

Die Produkte 7a und 8, die bei der Reaktion von 2 mit 4 entstehen, weisen darauf hin, daß diese Reaktion nach einem anderen Mechanismus verlaufen muß. Da die Umsetzung bei höheren Temperaturen durchgeführt wurde, könnte man davon ausgehen, daß in diesem Fall zunächst eine Dissoziation des Tetrathianrings 2 in das Thiobenzophenon-S-sulfid erfolgt, das dann in das Thiobenzophenon 5a und Schwefel zerfällt.

Die Entstehung der Produkte **6b**, **7b** und **8** aus **3** und **4** ist nach dem gegenwärtigen Stand des Wissen über das Thiosulfin/Dithiiran-System nicht auf einfache Weise zu erklären. Hinweise geben aber die Reaktionsschritte, die bei den Umsetzungen von **1** bzw. **3** mit **4** vorgeschlagen werden. Danach ist es nicht auszuschließen, daß die Bildung der Komplexe **6a**, **b** auch über die bisher nur postulierte reaktive Zwischenstufe **VI** erfolgt [5c].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. IR: Nicolet 520 FT. ¹H-NMR und ¹³C-NMR: Jeol EX 400. ³¹P-NMR (bezogen auf 85% H₃PO₄): Jeol GSX 270. FAB-MS-Daten: (positive Ionen FAB-Massenspektrometrie) VG ZAB-VSEQ Spektrometer (8 kV Beschleunigungsspannung; Ionisierung VG-LS/MS-Kanone, Cs⁺, 35 kV, 2 mA Strahlstrom; OPUS Software von FISONS/VG); die Massenzahlen beziehen sich auf das Isotop ³²S.

3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan (1) [4d], 3,3,6,6-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetrathian (2) [4b, 14], Dispiro-(adamantan-2,4'-(1,2,3,5,6)pentathiepan-7',2"-adamantan) (3) [15], (Ph₃P)₂Pt(η^2 -C₂H₄) (4) [16], Thiobenzophenon (5a) [17], Adamantanthion (5b) [18] sowie 2,2,4,4-Tetramethyl-cyclobutan-1,3-dithion (5c) [19] wurden nach literaturbekannten Vorschriften erhalten.

Reaktion von 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan (1) mit $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_2H_4)$ (4)

Zu einer auf 0 °C gekühlten klaren, gelb-orangen Lösung von 150 mg (0,2 mmol) 4 [16] in 15 ml Toluol werden 42 mg (0,1 mmol) 1 [4d] gegeben. Nach wenigen Minuten nimmt die Lösung eine grün-gelbe Farbe an. Man rührt das Reaktionsgemisch 3 h bei R. T. und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit 20 ml Hexan aufgenommen, abfiltriert, nochmals in 20 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das fahlgelbe mikrokristalline Pulver besteht aus einem 1:1 Gemisch von **6a** und **7a**. – **6a**: ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = 22,1$ [s, ¹*J*(¹⁹⁵Pt³¹P) = 2970 Hz]. – MS, *m/e* (%): 950 (6) [M]⁺; **7a**: ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = 20,7/21,4$ [AB-Spinsystem, ¹*J*(¹⁹⁵Pt³¹P) = 3079/4533, ²*J*(³¹P³¹P) = 7.7 Hz]. – MS. *m/e* (%): 918 (27) [M]⁺.

Reaktion von 3,3,6,6-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetrathian (2) mit $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_2H_4)$ (4)

Ein Gemisch von 46 mg (0,1 mmol) **2** [14] und 300 mg (0,4 mmol) **4** [16] wird in 20 ml THF 16 h bei 60 °C gerührt. Dabei fällt aus der gelb-orangen Lösung ein orange-farbener Niederschlag aus, der von der überstehenden Lösung abgetrennt und zweimal mit Hexan gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum wird das gelborange Pulver als **8** [20] identifiziert. Die Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und der orange Rückstand einmal mit wenig eiskaltem Ether gewaschen. Das dunkelgelbe Kristallpulver wird im Vakuum getrocknet und als **7a** identifiziert. Löst man **8** in CH₂Cl₂, so entsteht in sieben Tagen neben (Ph₃P)₂PtCl₂ Komplex **9** [9] als gelbe, kristalline Substanz.

Reaktion von Dispiro-(adamantan-2,4'-(1,2,3,5,6)pentathiepan-7',2''-adamantan) (3) mit $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_2H_4)$ (4)

Eine gelb-orange Lösung von 43 mg (0,1 mmol) **3** [15] und 300 mg (0,4 mmol) **4** [16] in 20 ml Toluol wird 5 h bei R. T. gerührt. Dabei fällt ein gelber Niederschlag von **8** aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand als ein 1:1 Gemisch von **6b** und **7b** identifiziert. Das Gemisch konnte nicht getrennt werden. – **6b**: ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 22,4 [s, ¹J (¹⁹⁵Pt³¹P) = 2941 Hz]; **7b**: ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 20,6 / 23,0 [AB-Spinsystem, ¹J(¹⁹⁵Pt³¹P) = 2691 / 4423, ²J(³¹P³¹P) = 8,7 Hz].

Bis(*triphenylphosphan*)*platin*(0)(η^2 -*thiobenzophenon*) (**7a**)

Zu einer tintenblauen Lösung von 20 mg (0,1 mmol) **5a** [17] in 5 ml Toluol wird tropfenweise bei R. T. eine Lösung von 75 mg (0,1 mmol) **4** [16] in 10 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch entfärbt sich augenblicklich. Nach 20 min wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, der Rückstand einmal mit wenig Ether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Hellgelbes Kristallpulver, Ausbeute 82 mg (89%). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = 20,7 / 21,4$ [AB-Spinsystem, ¹J(¹⁹⁵Pt³¹P) = 3079 / 4533, ²J(³¹P³¹P) = 7,7 Hz]. C₄₉H₄₀P₂PtS (M = 917,96 g/mol): Ber. C 64,11, H 4,39. Gef. C 63,54, H 4,38%. *Bis*(*triphenylphosphan*)*platin*(0)(η^2 -*adamantanthion*) (7b)

Zu einer Lösung von 75 mg (0,1 mmol) **4** [16] in 10 ml Toluol werden 16 mg (0,1 mmol) **5b** [18] gegeben. Die orange Lösung wird 4 h bei R. T. gerührt und dann bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird zweimal mit wenig eiskaltem Ether gewaschen, und das isolierte fahlgelbe Kristallpulver (**7b**) im Vakuum getrocknet. Ausbeute 66 mg (75%); Schmp. 176 - 178 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 0,68 - 2,28 (m, 14 H, Adamantan-H), 7,05 -7,42 (m, 30 H, Aromaten-H). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 20,6 / 23,0 [AB-Spinsystem, ¹J(¹⁹⁵Pt³¹P) = 2691 / 4423, ²J(³¹P³¹P) = 8,8 Hz]. C₄₆H₄₄P₂PtS (M = 885,94 g/mol): Ber. C 62,36, H 5,01, S 3,62 Gef. C 61,95, H 5,01, S 3,98%.

trans-Bis[bis(triphenylphosphan)platin(0)] $(\eta^2, \eta^2-2, 2, 4, 4$ -tetramethyl-cyclobutan-1,3-dithion) (**7c**)

Zu einer Lösung von 150 mg (0,2 mmol) **4** [16] in 10 ml Toluol werden bei R. T. 17 mg (0,1 mmol) **5c** [19] gegeben. Aus der intensiv roten Lösung fällt innerhalb weniger Minuten ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und zweimal mit 10 ml Ether gewaschen wird. Das isolierte farblose Kristallpulver (**7c**) wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute 133 mg (80%); Zers. > 210 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): $\delta = 1,59$ (s, 12 H, 4 CH₃), 7,15 - 7,47 (m, 30 H, Aromaten-H). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): $\delta =$ 20,1 / 24,6 [AB-Spinsystem, ¹J(¹⁹⁵Pt³¹P) = 2662 / 4650, ²J(³¹P³¹P) = 9,5 Hz]. C₈₀H₇₂P₄Pt₂S₂ (M = 1611,7 g/mol): Ber. C 59,62, H 4,50, S 3,98. Gef. C 59,12, H 4,32, S 4,27%.

Röntgenstrukturanalyse von 7a

Ein Einkristall $(0.3 \times 0.25 \times 0.1 \text{ mm})$ wurde mit Perfluorether Öl auf einem Glasfaden fixiert, am Siemens P4-Diffraktometer bei 203 K optisch justiert und die Dimensionen der Elementarzelle mittels 41 automatisch zentrierter Reflexe (Mo-K_{\alpha}-Strahlung, Graphit-Monochromator) bestimmt. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit a = 11.218(4), b = 9.767(2), c = 41.708(6) Å; $\beta =$ $94.29(3)^\circ$, V = 4557(2) Å³, Z = 4, F(000) = 2032. Die Datensammlung erfolgte im Bereich $-12 \le h \le 0$; $0 \le k \le 11, -47 \le 1 \le 47$ ($2\theta/omega$ scan; scan-Breite 1.1°, scan-Geschwindigkeit variabel mit 5 - 60 °/s). Nach Datenreduktion (Lorentz- und Polarisationskorrektur) wurde eine semiempirische Absorptionkorrektur vorgenommen (basierend auf F-scans, max./min. Transmission: 0.620 / 0.347).

Die Strukturlösung erfolgte mit der Schweratom-Methode des SHELXL-Programmsystems, 1993). Alle übrigen Atomlagen folgten aus Differenz-Fourier-Synthesen. Die Lagen der Nichtwasserstoffe wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, die Lagen der H-Atome in berechneten Positionen und mit fixierten U_i -Werten mit einem Reitermodell in die abschließende Verfeinerung mit einbezogen. Die Verfeinerung von 542 Parametern erfolgte mit 7115 symmetrieunabhängigen Reflewen, von denen 6873 als beobachtet eingestuft wurden (4σ) . Die Verfeinerung konvergierte bei $R_1 = 0.0432$ und $wR_2 = 0.0867$. Weitere Daten sind im Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können unter Angabe der Registriernummer CCD 138537, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 IEZ, UK [Fax:++44-1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Dank

G. M. dankt dem Polnischen Nationalkomitee zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Nr. 3 T09A007 16). Herrn Dr. W. Amrein (ETH Zürich, Laboratorium für Organische Chemie) gilt unser Dank für die Aufnahme der FAB-Massenspektren. W. W. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Werk Wolfgang, für großzügige Förderung.

- XIV. Mitteilung: R. Wünsch, W. Weigand, G. Nuspl, J. Prakt. Chem. 341, 768 (1999).
- [2] Chu-Chin Chen, Chi-Tang Ho, J. Chromatogr. 356, 455 (1986).
- [3] W. Franek, Sulfur Rep. 10, 233 (1991).
- [4] a) R. Huisgen, J. Rapp, J. Am. Chem. Soc. 109, 902 (1987); b) R. Huisgen, Phosphorus, Sulfur, and Silicon 43, 63 (1989); c) G. Mloston, H. Heimgartner, Helv. Chim. Acta 78, 1298 (1995); d) R. Huisgen, J. Rapp, Tetrahedron 53, 939 (1997) und dort zit. Lit.
- [5] a) A. Senning, H. C. Hansen, M. F. Abdel-Megeed, W. Mazurkiewicz, B. Jensen, Tetrahedron 42, 739 (1986); b) A. Senning, Sulfur Lett. 4, 213 (1986);
 c) J. Fabian, A. Senning, Sulfur Rep. 21, 1 (1998);
 d) F. A. G. Al-Essawy, S. M. Yassin, I. A. El-Sakka, A. F. Khattab, I. Søtofte, J. O. Madsen, A. Senning, J. Org. Chem. 63, 9840 (1998); e) M. I. Hegab, F. M. E. Abdel-Megeid, F. A. Gad, S. A. Shiba, I. Søtofte, J. Møller, A. Senning, Acta Chem. Scand. 53, 133 (1999); f) T. Machiguchi, M. Minoura, S. Yamabe, T. Minato, Chem. Lett. 1995, 103.
- [6] a) A. Ishii, T. Akazawa, T. Maruta, J. Nakayama, M. Hoshino, M. Shiro, Angew. Chem. 106, 829 (1994), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33, 777 (1994);
 b) A. Ishii, T. Maruta, K. Tersuhiko, J. Nakayama, Sulfur Lett. 18, 237 (1995); c) A. Ishii, T. Akazawa, M.-X. Ding, T. Honjo, T. Maruta, S.-Y. Nakamura, H. Nagaya, M. Ogura, K. Teramoto, M. Shiro, M. Hoshino, J. Nakayama, J. Bull. Chem. Soc. Jpn. 70, 509 (1997); d) A. Ishii, K. Umezawa, J. Nakayama, Tetrahedron Lett. 38, 1431 (1997); e) A. Ishii, J. Synth. Org. Chem., Japan, 55, 897 (1997).
- [7] A. Ishii, T. Akazawa, M.-X. Ding, T. Honjo, J. Nakayama, M. Hoshino, M. Shiro, J. Am. Chem. Soc. 115,

4914 (1993); A. Ishii, S.-Y. Nakamura, T. Yamada, J. Nakayama, Tetrahedron **53**, 12203 (1997); Y.-N. Jin, A. Ishii, Y. Sugihara, J. Nakayama, Tetrahedron Lett. **39**, 3525 (1998); A. Ishii, M. Nakabayashi, J. Nakayama, J. Am. Chem. Soc. 121, 7959 (1999).

- [8] W. Weigand, R. Wünsch, Chem. Ber. 129, 1409 (1996) und dort zit. Lit.
- [9] A. Shaver, R. D. Lai, P. H. Bird, W. Wickramasinghe, Can. J. Chem. **63**, 2555 (1985); V. W.-W. Yam, P. K.-Y. Yeung, K.-K. Cheung, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, 267; S.-W. A. Fong, T. S. A. Hor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1999**, 639 und dort zit. Lit.
- [10] W. Weigand, C. Robl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] K. N. Koch, G. Mloston, A. Senning, Eur. J. Org. Chem. 1999, 83; G. Mloston, J. Romanski, A. Swiatek, H. Heimgartner, Helv. Chim. Acta 82, 946 (1999).
- [12] G. Rindorf, L. Carlsen, Acta Crystallogr. B35, 1179 (1979).
- [13] M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, Inorg. Chem. 22, 841 (1983); H. Fischer, R. Stumpf, G. Roth, Adv. Organomet. Chem. 43, 125 (1998).
- [14] J. Rapp, Dissertation, Universität München (1988).
- [15] R. Huisgen, J. Rapp, Heterocycles 45, 507 (1997).
- [16] U. Nagel, Chem. Ber. 115, 1998 (1982).
- [17] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, Bull. Soc. Chim. Belg. 87, 223 (1978).
- [18] J. W. Greidanus, Can. J. Chem. 48, 3530 (1970).
- [19] G. Mloston, J. Romanski, A. Linden, H. Heimgartner, Helv. Chim. Acta 76, 2147 (1993).
- [20] R. Ugo, G. LaMonica, S. Cenini, A. Segre, F. Conti, J. Chem. Soc. A 1971, 522.