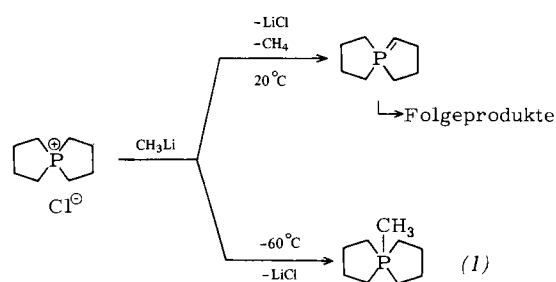


# 5-Methyl-5 $\lambda^5$ -phosphaspiro[4.4]nonan, das bisher einfachste Pentaalkylphosphoran<sup>[\*\*]</sup>

Von Hubert Schmidbaur, Peter Holl und Frank H. Köhler<sup>[\*]</sup>

Während es für die Existenz des unsubstituierten Phosphorans PH<sub>5</sub> noch immer keinerlei Anzeichen gibt, nähern sich die Forschungsarbeiten doch schrittweise den einfachsten Pentaorganophosphoransystemen PR<sub>5</sub><sup>[1]</sup>. Nachdem die Darstellung des Pentamethylarsorans<sup>[2]</sup> und seines Alkoxyderivats<sup>[3]</sup> gelungen war, hatten wir bei der Suche nach monocyclischen Phosphoranen keinen Erfolg, wenngleich auch hier Alkoxyverbindungen zugänglich waren<sup>[4]</sup>.

Durch Wahl besonderer Reaktionsbedingungen konnte jetzt jedoch bei der Umsetzung von 5 $\lambda^5$ -Phosphoniaspiro[4.4]nonan-chlorid<sup>[5]</sup> mit Methyllithium die sonst unausweichliche Ylidbildung<sup>[6]</sup> unterdrückt und die Methylierung des Phosphoratoms zur Pentaalkylverbindung (1) erzwungen werden:



(1) ist eine farblose, unzersetzt destillierbare und wenig luftempfindliche Flüssigkeit, die in geringer Konzentration einen blütenartigen Duft verbreitet. Die Molekülmasse wurde massenspektrometrisch bestätigt, wobei neben dem Molekülion die Fragmentierung zu *P*-Methylphospholan auffällt. Die Pentakoordination des Phosphors wird durch die starke <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung zu hohem Feld ( $\delta = -91.7$ ) belegt. Wegen des komplizierten <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums, das auch in der <sup>31</sup>P-Version kaum vereinfacht wird, kommt dem <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum besondere Bedeutung zu: Es zeigt bei Raumtemperatur neben dem Dublett der CH<sub>3</sub>-Gruppe ein Dublett der vier  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>- und ein Dublett der  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen. „Off-resonance“-Experimente sichern die Zuordnung durch zusätzliche q,t,t-Aufspaltung.

Für (1) ist wegen der Winkelpräferenz der beiden Phosphoraneinheiten keine ideale trigonal-bipyramidale oder quadratisch-pyramidale Molekülgeometrie zu erwarten. Strukturuntersuchungen an verwandten spirocyclischen Oxaphosphoranen zeigen fast ausnahmslos erhebliche Abweichungen von diesen Standardgeometrien<sup>[7]</sup>. Es verwundert daher nicht, daß Tieftemperatur-<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von (1) selbst bei  $-105^\circ\text{C}$  noch keine Aufspaltung der CH<sub>2</sub>-Signale, z. B. nach Maßgabe einer Verteilung auf äquatoriale oder axiale Positionen, erkennen lassen. Eine Entscheidung darüber, ob die somit zumindest wahrscheinlicher gemachte quadratisch-planare Struktur zutrifft oder extrem geringe Aktivierungsenergien der polytopen Umlagerung gegeben sind, muß der in Angriff genommenen Strukturbestimmung durch Elektronenbeugung vorbehalten bleiben.

## Arbeitsvorschrift

Nach<sup>[5]</sup> wird 5 $\lambda^5$ -Phosphoniaspiro[4.4]nonan-iodid hergestellt und in das Chlorid umgewandelt [<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. P. Holl, Univ.-Doz. Dr. F. H. Köhler  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

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

(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, auf TMS umgerechnet, 305 K):  $\delta\text{CH}_2(\alpha)$  22.6, d, J(PC) 46.4 Hz;  $\delta\text{CH}_2(\beta)$  25.4, d, J(PCC) 7.3<sup>[8]</sup>. – Zur Suspension von 1.45 g des Chlorids (8.1 mmol) in 20 ml Ether tropft man langsam bei  $-60^\circ\text{C}$  eine Lösung von 10 mmol Methyllithium in 25 ml Ether, rührt 6 h bei  $-40^\circ\text{C}$ , filtriert nach dem Aufwärmen von LiCl ab und entfernt das Lösungsmittel bei  $0^\circ\text{C}/60$  Torr. Destillation ergibt bei  $K_p=46^\circ\text{C}/1$  Torr eine Ausbeute von 0.62 g (48 %) (1),  $F_p \approx -40^\circ\text{C}$ .

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]-Toluol, TMS ext., 305 K):  $\delta\text{CH}_3$  1.44, d, 3 H, J(HCP) 10.35 Hz;  $\delta\text{CH}_2(\alpha$  und  $\beta)$  0.88–1.83, m, 16 H. Bei 180 K ist das Spektrum nahezu unverändert. – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]-Toluol, auf TMS umgerechnet, 305 K):  $\delta\text{CH}_3$  19.6, d, J(PC) 65.9;  $\delta\text{CH}_2(\alpha)$  33.3, d, J(PC) 41.5;  $\delta\text{CH}_2(\beta)$  23.0, d, J(PCC) 9.8. Off-Resonance: q,t,t. Bei 180 K ist das Spektrum praktisch unverändert. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta = -91.7$ , s. – MS (15 eV):  $m/e = 158$ , M<sup>+</sup>; 102, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PCH<sub>3</sub><sup>+</sup> (100 %).

Eingegangen am 15. Juli 1977 [Z 794]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63702-97-6 / 5 $\lambda^5$ -Phosphoniaspiro[4.4]nonan-chlorid: 63702-96-5 / <sup>13</sup>C: 14762-74-4.

- [1] Literaturzusammenfassung: H. Schmidbaur, Adv. Organomet. Chem. 14, 205 (1976).
- [2] K. H. Mitschke, H. Schmidbaur, Chem. Ber. 106, 3645 (1973).
- [3] H. Schmidbaur, W. Richter, Angew. Chem. 87, 204 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 183 (1975).
- [4] H. Schmidbaur, P. Holl, Chem. Ber. 109, 3151 (1976); H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Buchner, ibid. 106, 1238 (1973); H. Schmidbaur, W. Buchner, F. H. Köhler, J. Am. Chem. Soc. 96, 6208 (1974).
- [5] N. J. Derkach, A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 38, 331 (1968).
- [6] B. D. Cuddy, J. C. F. Murray, B. J. Walker, Tetrahedron Lett. 1971, 2397.
- [7] Vgl. P. Narayanan, H. M. Berman, F. Ramirez, J. F. Marecek, Y. Chaw, V. A. V. Prasad, J. Am. Chem. Soc. 99, 3336 (1977); R. R. Holmes, J. A. Deiters, ibid. 99, 3318 (1977).
- [8] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. P. Scherm für dieses Spektrum.

## Thio-Heteroanionen – außergewöhnliche Metall-Liganden-Wechselwirkung und Reaktionen

Von Achim Müller und Sabyasachi Sarkar<sup>[\*]</sup>

Während Heteropolyanionen seit langem bekannt sind<sup>[1]</sup>, wurden Heteroanionen des Typs [Ni(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> erst in den letzten Jahren beschrieben<sup>[1,2]</sup>. Solche Komplexe – die im Gegensatz zu Heteropolyanionen einfache monomere Anionen als Liganden enthalten – zeichnen sich durch starke Elektronendelokalisation zwischen den verschiedenwertigen Metall-Zentren aus<sup>[3]</sup>. So läßt z. B. für [Co(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (1) die starke Elektronendichtereduktion am Co-Zentrum<sup>[4]</sup> trotz nahezu regulärer tetraedrischer Umgebung eine Reaktion mit freien Liganden wie NO erwarten ([Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> reagiert nicht!). Aufgrund dieser Metall→Liganden-Elektronendelokalisation (d. h. intramolekularer Redox-Vorgänge) gelang es auch bisher nicht, Komplexe wie [Fe<sup>II</sup>(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> und [Fe<sup>II</sup>(MoS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> rein zu isolieren<sup>[5]</sup>, die ähnliche bzw. die gleichen „Heteroelemente“ wie die Nitrogenase aufweisen<sup>[3]</sup>. Reaktionen von Thio-Heteroanionen sind bisher nicht bekannt.

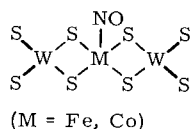
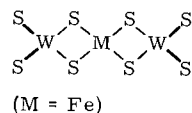
Reaktionsprodukte der Thio-Heteroanionen wie die braun-roten Derivate [Co(NO)(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (2), [Fe(NO)(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (3) und [Fe(NO)(MoS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (4), sowie auch [Fe(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (5) (grün) und [Fe(MoS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (6) (braun-violett, nicht rein) konnten jetzt als Tetraphenylphosphoniumsalze isoliert und durch Elementaranalyse, Pulverdiffraktogramme, IR-, VIS-,

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. S. Sarkar <sup>[\*\*]</sup>  
Institut für Chemie der Universität  
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

[\*\*] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.

ESR-, PE(ESCA)-Spektren sowie magnetische Messungen charakterisiert werden. (2), (3) und (5) sind in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich.

Die  $\nu(\text{WS})$ -Banden von (2), (3) und (5) zeigen das für zweizählige Thiometallato-Komplexe charakteristische Aufspaltungsmuster der entarteten Schwingungen des freien Liganden (Zuordnung durch Metallisotopeneffekt gesichert; vgl. Tabelle 1). Während hier „monomere“ Komplexanionen mit den Struktureinheiten<sup>[6]</sup>



vorliegen (die fettgedruckten Bindungsstriche sollen die stärkere  $\text{WS}_{\text{term}}$ -Bindung verdeutlichen), bewirkt die stärkere Elektronendelokalisation in den Thiomolybdate-Komplexen des Eisens (bedingt durch energetisch tiefer liegende unbesetzte MOs in  $\text{MoS}_4^{2-}$  im Vergleich zu  $\text{WS}_4^{2-}$ <sup>[2]</sup>) eine Schwächung der terminalen  $\text{MoS}-\pi$ -Bindungen und somit eine höhere Elektronendichte am „endständigen“ Schwefel; dadurch nimmt dessen Koordinationsfähigkeit zu, und das Thio-Heteroanion „polymerisiert“. Dies zeigt sich in den IR-Spektren von (4) und (6), die auch im Gegensatz zu (2), (3) und (5) röntgenamorph sind [diffuse Reflexe (2 $\theta$ ) für Cu-K $\alpha$  bei 8.7, 12.7, 19.0 und 42.3° bzw. 6.5, 12.5, 20 und 44°]<sup>[7]</sup>.

Unsere Befunde lassen erwarten, daß Thio-Heteroanionen auch andere interessante Liganden fixieren können. Die gegenüber anderen Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden starke Elektronendelokalisation in Thio-Heteroanionen ist den in Tabelle 1 und 2 zusammengestellten Daten zu entnehmen; die zum Vergleich herangezogenen En-1,2-dithiolato-Komplexe besitzen ebenfalls außergewöhnlich starke Metall-Liganden-Wechselwirkungen<sup>[1]</sup>.

Tabelle 1. IR-Hauptabsorptionsbanden (Tetraphenylphosphoniumsalze als Festkörper, Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) [a].

	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{MS})_{\text{term}}$	$\nu(\text{MS})_{\text{br}}$
$[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (1)	—	491, 484	442, 434
$[\text{Co}(\text{NO})(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (2)	1674 (1617) [b]	491, 483	445
$[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (5)	—	493, 484	450, 438
$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (3)	1715 (1633) [c]	487	450, 443
$\{\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2\}^{2-}$ (6)	—		448, 434, 350, 330 [d]
$\{\text{Fe}(\text{NO})(\text{MoS}_4)_2\}^{2-}$ (4)	1704		455, 436, 353, 335/325 [e]

[a] Schwache Banden für  $\delta(\text{NO})$  und  $\nu(\text{MN})$  sind wegen Kationenbanden nicht eindeutig lokalisierbar. [b] Entsprechender Wert in  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]$ . [c] Entsprechender Wert in  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]$ . [d] Zusätzliche Bande bei  $480\text{ cm}^{-1}$  (Substanz nicht rein). [e] Zusätzliche Bande bei  $404\text{ cm}^{-1}$ .

Tabelle 2. Vergleich charakteristischer Daten des Heteroanions (3) und seines Endithiolato-Analogons.

	$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (3)	$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]^{2-}$ [8]
ESR [a]: $g_{\text{av}}$	2.022	2.028
$A_N$ [G]	15.0	15.3
VIS: „d→d“ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\approx 15000$ [b]	14600, 23700
PE (ESCA): $\Delta N1s$ [eV]	-2 [c]	
$\mu_{\text{eff}}$ [ $\mu_B$ ]	(2.5) [d]	1.84

[a] In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung; charakteristisches Triplett durch  $^{14}\text{N}(I=1)$ -Superhyperfeinwechselwirkung. [b] Schulter ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). [c] Differenz gegenüber  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  entsprechend der höheren  $\nu(\text{NO})$ -Frequenz im „Prussiat“. [d] Zur Problematik vgl. [8].

## Arbeitsvorschriften

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Co}(\text{NO})(\text{WS}_4)_2]$  (2): In eine Lösung von 0.75 g Tetraphenylphosphonium-bis(tetrathio-wolframato)cobaltat (1) in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird 10 min NO (mit Ar im Verhältnis ca. 1:10 verdünnt) eingeleitet, wobei sich die Farbe der Lösung von grün nach braunrot ändert. Nach Abfiltrieren eines eventuell in geringer Menge ausfallenden Niederschlags erhält man durch Zugabe von 20 ml *n*-Pentan in praktisch quantitativer Ausbeute (2) als braunen kristallinen Festkörper<sup>[9]</sup>.

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{WS}_4)_2]$  (3): Darstellung analog (2) aus 0.5 g (5) in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , jedoch unter Ausschluß von Sauerstoff. Der nach Zugabe von 20 ml *n*-Pentan erhaltene Niederschlag von (3) kann aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Methanol umgefällt werden. Dunkelrote Kristalle, Ausbeute nahezu quantitativ.

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\{\text{Fe}(\text{NO})(\text{MoS}_4)_2\}$  (4): Darstellung analog (3) (Einleitungsdauer 20 min!), aber Filtration vor Zugabe von *n*-Pentan und wiederholtes Umfällen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit *n*-Pentan. Ausbeute ca. 60 %.

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]$  (5): Zu einer wäßrigen,  $\text{O}_2$ -freien Lösung (50 ml) von 0.38 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.75 g  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$  und 50 mg  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  wird unter Rühren eine Lösung von 0.7 g  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  (in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) gegeben. Der ausfallende grüne Niederschlag wird unter Ar-Schutz abfiltriert und mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Ausbeute ca. 70 %.

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\{\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2\}$  (6): Darstellung analog (5), jedoch ohne  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ , weil dadurch  $\text{MoS}_4^{2-}$  reduziert wird. Nicht rein isolierbar.

Eingegangen am 20. Mai,  
ergänzt am 18. Juli 1977 [Z 795]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63714-43-2 / (2): 63714-41-0 / (3): 63714-51-2 / (4): 63714-49-8 / (5): 63714-39-6 / (6): 63714-37-4.

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1972.
- [2] A. Müller, E. Diemann, Chem. Commun. 1971, 65; E. Diemann, A. Müller, Coord. Chem. Rev. 10, 79 (1973).
- [3] Vgl. A. J. Thomson, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 238 (1977).
- [4] Das bei 5.3 K gemessene ESR-Spektrum von (1) in  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Zn}(\text{WS}_4)_2]$  ergibt für  $\text{CoS}_4$  geringfügige Abweichung von der Tetraedersymmetrie ( $g_1 = 2.054$ ,  $g_2 = 2.035$ ,  $g_3 = 2.002$ ) sowie aus  $g_{\text{av}}$  einen sehr geringen Wert für den Orbitalreduktionsfaktor (hohe Elektronendelokalisation!). Entsprechendes ergibt sich aus Elektronenabsorptionsspektren (außerordentlich hohe  $\epsilon$ -Werte des Pseudo-d→d-Überganges bei  $12400\text{ cm}^{-1}$  (ca.  $5 \cdot 10^3\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ !) sowie gemessenen  $\mu_{\text{eff}}$ -Werten. Die Zuordnung der interessanten Bande hoher Intensität im IR-Bereich (wahrscheinlich mit L→M-Charge-Transfer-Charakter) soll durch MO-Berechnung gestützt werden.
- [5] A. Müller, E. Diemann, H. H. Heinsen, Chem. Ber. 104, 975 (1971); A. Müller, E. Ahlborn, H. H. Heinsen, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 102 (1971).
- [6] Die zweizählige Koordination wurde nach unseren spektroskopischen Untersuchungen später für  $[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$  (I. Sotofte, Acta Chem. Scand. A 30, 157 (1976)) und  $[\text{Zn}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$  (I. Paulat-Bösch, B. Krebs, A. Müller, E. Königer-Ahlborn, H. Dornfeld, Inorg. Chem., im Druck) röntgenographisch bestätigt.

- [7] Die Bestimmung der Struktur (Nahordnung) wird mit der Methode der radialen Verteilungsfunktionen durchgeführt.
- [8] J. A. McCleverty, N. M. Atherton, J. Locke, E. J. Wharton, C. J. Wiscom, J. Am. Chem. Soc. 89, 6082 (1967).
- [9] Bei längerem Einleiten von NO findet Weiterreaktion zum strukturell weniger interessanten Dinitrosylkomplex  $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{WS}_4]$  statt; vgl. F. N. Tebbe, E. L. Muettterties, Inorg. Chem. 9, 629 (1970); A. R. Hendrickson, R. K. Y. Ho, R. L. Martin, *ibid.* 13, 1279 (1974) im Falle anderer schwefelhaltiger Liganden.

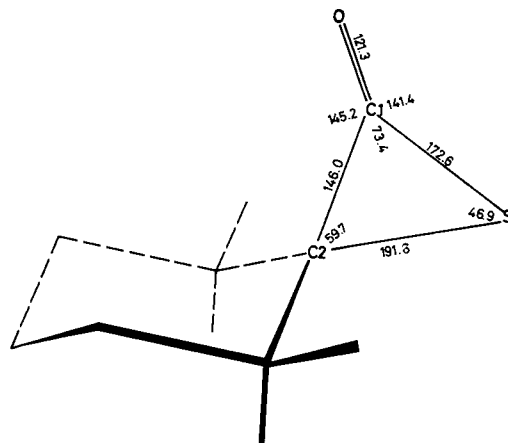
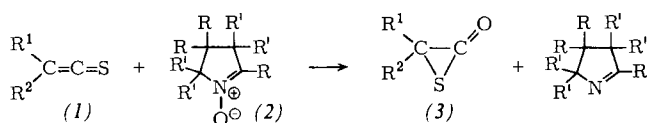


Abb. 1. Wichtige Bindungslängen [pm] (Standardabweichung 0.8 pm) und -winkel [°] (Standardabweichung 0.7°) in (3c).

### $\alpha$ -Thiolactone aus Thioketenen

Von *Ernst Schaumann* und *Ulrich Behrens*<sup>[\*]</sup>

Während die Chemie der  $\alpha$ -Lactame gut untersucht ist<sup>[1]</sup> und  $\alpha$ -Lactone in Lösung nachgewiesen werden konnten<sup>[2]</sup>, sind  $\alpha$ -Thiolactone (3) bisher unbekannt. In der Oxidation sterisch anspruchsvoll substituierter Thioketene (1)<sup>[3]</sup> mit Nitronen vom 1-Pyrrolin-1-oxid-Typ (2) fanden wir jetzt einen einfachen Zugang zu (3).


$$(1a), (3a): R^1 = CH(CH_3)_2, \quad (2a): R = CH_3, R^1 = H$$
$$R^2 = C(CH_3)_3 \quad (2b): R = H, R' = CH_3$$
$$(1b), (3b): R^1 = R^2 = C(CH_3)_3$$
$$(1c), (3c): R^1 + R^2 = -C(CH_3)_2-(CH_2)_3-C(CH_3)_2-$$

Beim Erwärmen decarbonyliert das beispielhaft untersuchte (3c) quantitativ zum Thioketon (4) (Halbwertszeit in Acetonitril 1.5 h, in Tetrachlormethan 2.9 h bei 75°C). Gegen Hydrolyse und Solvolysen ist (3c) wahrscheinlich wegen des sperrigen Alkyl-Restes relativ stabil; erst in der Wärme bilden sich unter Schwefelabspaltung Derivate des (1c) entsprechenden Ketens. Nur mit Methanol und Benzylamin werden Additionsprodukte von (3) erhalten, die aufgrund der IR-Daten (Tabelle 1) und von Abbaureaktionen als  $\alpha$ -Mercaptocarbonsäurederivate (5) bzw. (6) zu formulieren sind. Somit reagiert (3) hier

Tabelle 1. Synthesebedingungen, Ausbeuten, physikalische und wichtige IR-Daten von (3)–(6), (9).

	T [°C]	Reaktions- dauer	Lösungs- mittel	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm <sup>-1</sup> ]
(3a)	0	3 h	Ether [b]	45 [d]	Öl	1800 (C=O)
(3b)	25	8 w	ohne [b]	36 [d]	65–76 (Zers.)	1810, 1785 (C=O)
(3c)	20	3 h	Ether [a]	92 [d]	107–111 (Zers.)	1785 (C=O)
	20	4 h	Ether [b]	84 [d]		
(4)	75	9 h	CCl <sub>4</sub>	88	Öl [e]	1130 (C=S)
(5)	65	2 h	CH <sub>3</sub> OH [c]	60	114–118	2590 (SH), 1720 (Ester-C=O)
(6)	20	3 d	Ether	13 [d]	117–120	2550 (SH), 1635 (Amid-C=O)
(9)	35	14 h	Ether [b]	59 [d]	56–58	1140, 1055 (S=O)

[a] Umsetzung mit (2a). [b] Umsetzung mit (2b). [c] Zusatz einer katalytischen Menge konz. Schwefelsäure. [d] Isoliert durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel PF 254 [Laufmittel Dichlormethan/Petrolether (1:9) oder Essigester/Petrolether (1:9)]. [e] Rot, Kp=92°C/19 Torr.

Die Thiolactone (3) unterscheiden sich in allen Daten eindeutig von den klassischen Oxidationsprodukten von (1), den Thioketen-S-oxiden<sup>[4]</sup>. In Einklang mit der Struktur (3) sind eine bei hoher Wellenzahl beobachtete C=O-Valenzschwingung (Tabelle 1) und ein Carbonylsignal im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (für (3c)  $\delta = 186.9$  in CDCl<sub>3</sub>). Den Strukturbeweis erbrachte am Beispiel von (3c) eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> (vgl. Abb. 1). Sechs- und der mit der kristallographischen Spiegelebene zusammenfallende Dreiring sind entsprechend der Spiroverknüpfung senkrecht zueinander angeordnet, wobei der Schwefel eine quasi-äquatoriale Position einnimmt. Die Ringspannung im Dreiring wird offenbar in besonderem Maße durch das Schwefelatom aufgefangen, wie sich in dem extrem langen S—C<sup>2</sup>-Abstand und in dem kleinen Bindungswinkel am Schwefel dokumentiert.

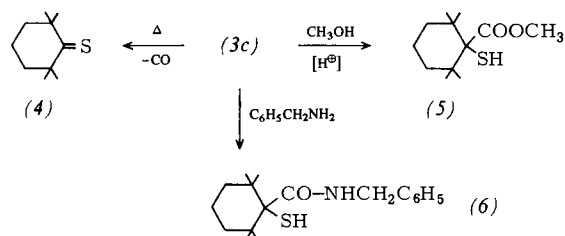
[\*] Prof. Dr. E. Schaumann [†]

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. U. Behrens

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[<sup>+</sup>] Korrespondenzautor.



unter 1,2-Bindungsöffnung, während  $\alpha$ -Lactame<sup>[1]</sup> und das (3b) entsprechende  $\alpha$ -Lacton<sup>[2a]</sup> von protonischen Reagentien bevorzugt an der 1,3-Bindung angegriffen werden.

Der vom üblichen Reaktionsverhalten der Nitrone<sup>[6]</sup> abweichende Verlauf der Umsetzung mit den Heteroallen (1) wird auch bei der Umsetzung des Thioketen-S-oxids (7)<sup>[4]</sup> mit (2b) beobachtet. Hier läßt sich das  $\alpha$ -Thiolacton-S-oxid

