

Abb. 1. Struktur der Verbindung (3). Bindungslängen in pm. Bindungswinkel: C1—P—O1 87°, C1—P—O3 91°, C1—P—Se 89°, O2—P—O1 91°, O2—P—O3 99°, O2—P—Se 83°, O1—P—O3 112°, O1—P—Se 135°, O3—P—Se 111°, C1—P—O2 168°, P—Se—C4 89.9°; alle anderen Winkel haben die übliche Größe.

Selenazaphospholin-Gerüst ist annähernd eben (max. Abweichung C1, 20 pm), die Dimethylamino-Gruppierung weicht nur unwesentlich von einer dazu coplanaren Anordnung ab. Das Selenatom nimmt eine äquatoriale Position in der leicht verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre des Phosphors ein, in der beide Ringsysteme apical/äquatorial platziert sind. Der gefundene P—Se-Abstand von 227.3(2) pm entspricht sehr gut dem aus Kovalenzradien berechneten Einfachbindungsabstand.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.38 g (1 mmol) (1)^[4] in 5 ml wasserfreiem Hexan werden unter N₂-Atmosphäre bei –30°C 0.30 g (2.5 mmol) (2), ebenfalls in 5 ml wasserfreiem Hexan gelöst, getropft. Unter Entfärbung der Reaktionslösung setzt alsbald Kristallisation ein. Aus dem aus (3) und (4) bestehenden Niederschlag wird das 7-Dimethylamino-5-methoxy-9,9-bis(trifluormethyl)-1,4-dioxa-6-selena-8-aza-5λ⁵-phosphaspiro[4.4]-non-7-en (3) durch dreimaliges Umkristallisieren aus Chloroform (–30°C) analysenrein erhalten; Ausbeute 0.30 g (69%), Fp = 102°C (Zers.).

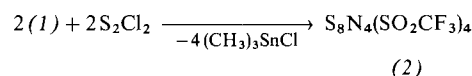
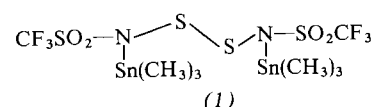
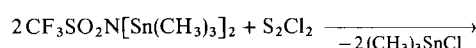
Eingegangen am 17. Juli 1978 [Z 60]

- [1] J. Michalski, A. Markowska in D. L. Klayman, W. H. H. Günther: Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology. Wiley-Interscience, New York 1973, S. 331, 355.
- [2] D. L. J. Clive, C. V. Denyer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 253; T. H. Chan, J. R. Finkenbine, Tetrahedron Lett. 1974, 2091.
- [3] M. Mikolajczyk, J. Luczak, J. Org. Chem. 43, 2132 (1978).
- [4] K. Burger, R. Ottlinger, Tetrahedron Lett. 1978, 973.
- [5] IR (CHCl₃): 1598 cm^{–1}; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.12 (d, J = 1.5 Hz; 6H, N(CH₃)₂), 3.71 (d, J = 14.6 Hz; 3 H, POCH₃), 3.83–4.60 (m; 4 H, OCH₂–CH₂O); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –11.9 bis –13.1 (m; 6 F); Gerät: Jeol C 60 HL bei 56.4 MHz (Trifluoressigsäure ext.).
- [6] Gerät: Bruker HX-90 (85% H₃PO₄ ext.).
- [7] S. A. Bone, S. Trippett, P. J. Whittle, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1977, 80; N. J. De'Ath, D. B. Denney, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 395; B. S. Campbell, N. J. De'Ath, D. B. Denney, D. Z. Denney, I. S. Kipnis, T. B. Min, J. Am. Chem. Soc. 98, 2924 (1976); K. Burger, R. Ottlinger, Synthesis 1978, 44; R. Ottlinger, Dissertation, Technische Universität München 1978.
- [8] a = 828.3, b = 1388.1, c = 1388.7 pm, β = 115.55°; V = 1441.0 · 10⁶ pm³, Raumgruppe P2₁, 1337 Reflexdaten (SYNTEX P2₁, T = –30°C), Lösung SYNTEX XTL: R₁ = 0.062.

Ein Cyclotetra(azadithian) – der erste zwölfgliedrige Schwefel-Stickstoff-Ring^[**]

Von Bernt Krebs, Michael Hein, Manfred Diehl und Herbert W. Roesky^[*]

Der größte bisher bekannte Schwefel-Stickstoff-Ring^[1] mit Schwefelatomen der Koordinationszahl 2 ist das zehngliedrige S₅N₅-Kation^[2]. Daran wird bereits deutlich, daß sich große SN-Ringe nur in Form von Kationen oder mit elektronenziehenden Substituenten synthetisieren lassen; anderenfalls begünstigen starke transannuläre Wechselwirkungen die Bildung kleinerer Ringe. Wie wir jetzt fanden, eignet sich als elektronenziehender Substituent für diesen Zweck die Trifluormethylsulfonylgruppe. So reagiert das Diaminodisulfan (1), hergestellt aus S₂Cl₂ und CF₃SO₂N(SnMe₃)₂, mit weiterem Dichlordisulfan in Dichlormethan zum neuartigen S₈N₄-Ring (2):



Im Massenspektrum von (2) erscheint das Molekülion bei m/e = 844 (rel. Int. 1%) und das Fragment NS₂⁺ bei m/e = 78 (100%). Das ¹⁹F-NMR-Spektrum weist nur ein Signal bei δ = 79.2 (CFCl₃ ext.) auf. Das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse eines Einkristalls von (2) [monoklin, Raumgruppe C2/c-C_{2h}; a = 16.715(3), b = 7.377(2), c = 22.420(4) Å, β = 104.39(3)°; Z = 4; R = 3.8%] zeigt Abbildung 1.

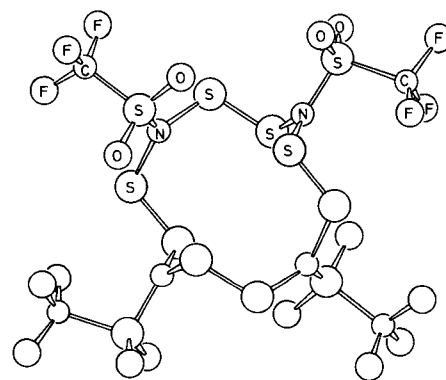


Abb. 1. Struktur des vierfach CF₃SO₂-substituierten Cyclotetra(azadithian)-Derivats (2) im Kristall.

Der Zwölftring hat Sesselform (Molekülsymmetrie C_i-1) und enthält vier über S—S-Bindungen (2.006–2.009(1) Å) verknüpf-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. Diehl
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. B. Krebs, Dipl.-Chem. M. Hein
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

te S—N—S-Einheiten. In dieser Anordnung ist die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am geringsten. Die S—N-Bindungslängen betragen 1.724–1.732(3) Å im Ring und 1.650–1.657(3) Å für die an den N-Atomen gebundenen Sulfonylgruppen. Die Diederwinkel NSS/SSN haben Werte von 91.3 und 94.1°.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 4.75 g (0.01 mol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ in 30 ml CH_2Cl_2 läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren langsam eine Lösung von 1.35 g (0.01 mol) S_2Cl_2 in 20 ml CH_2Cl_2 tropfen. Dabei fällt zunächst (1) aus, das sich bei weiterer Zugabe von S_2Cl_2 wieder löst. Nach beendeter Zugabe wird noch ca. 12 h gerührt, wobei ein Produktgemisch $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NS}_2)_n$ ausfällt. Man zieht das Lösungsmittel und das entstandene Me_3SnCl im Vakuum ab, wäscht den Rückstand mit Benzol und sublimiert bis 140°C/0.01 Torr die Ringverbindungen mit $n < 4$ ab. Extraktion des Sublimationsrückstandes mit CH_2Cl_2 und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 ergibt 0.68 g (32 %) 3,6,9,12-Tetrakis(trifluormethansulfonyl)-cyclotetra(azadithian) (2), $T_f = 213\text{--}215^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 5. Juli 1978 [Z 64]

[1] Vgl. H. A. Lehmann, W. Schneider, R. Hiller, Z. Anorg. Allg. Chem. 365, 157 (1969).

[2] H. W. Roesky, W. Grosse-Böwing, I. Rayment, H. M. M. Shearer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 735; A. J. Banister, J. A. Durrant, I. Rayment, H. M. M. Shearer, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 928.

Ein neuer kationischer, monohydrido-verbrückter zweikerniger Dihydridoplatin(II)-Komplex^[**]

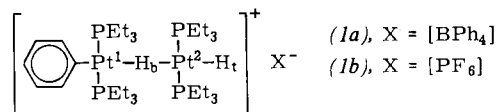
Von Gustav Bracher, David M. Grove, Luigi M. Venanzi, Fiorella Bachechi, Pasquale Mura und Luigi Zambonelli^[*]

Vor kurzem wurden verschiedene Typen zweikerniger Platinhydride beschrieben^[1–3]. Alle bisher bekannten Beispiele solcher Komplexe, für die eine Mono- μ -hydrido-Struktur postuliert wurde, enthalten zusätzlich zweizählige Donorliganden, welche einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung derartiger Verbindungen haben sollten^[2].

Bei der Reaktion von *trans*- $[\text{PtH}(\text{NO}_3)(\text{Et}_3\text{P})_2]$ mit $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, die zum Produkt $[\text{PtPh}_2(\text{Et}_3\text{P})_2]^+$ führen sollte^[4], beobachteten wir die Bildung eines neuen Komplexes, der sich isolieren ließ und dessen NMR-Daten auf die Struktur (1a) hindeuteten. Um die Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums der kationischen Spezies im Bereich der aromatischen Protonen zu erleichtern, wurde das Gegenion $[\text{BPh}_4]^-$ durch $[\text{PF}_6]^-$ ausgetauscht. Das so entstandene Salz (1b) ist wie (1a) im festen Zustand weiß und an der Luft stabil; in Lösung findet langsame Zersetzung statt.

Die Hydrid-Region des ^1H -NMR-Spektrums von (1b) zeigt zwei komplexe Multipletts mit ^{195}Pt -Satelliten $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 360 MHz: $\delta\text{H}_t = -11.45$, $^1J_{\text{HPt}(2)} = 1148$ Hz, $^3J_{\text{HPt}(1)} = 108$ Hz; $\delta\text{H}_b = -9.46$, $^1J_{\text{HPt}(1)} \approx ^1J_{\text{HPt}(2)} \approx 500$ Hz]. Die Satellitenstruktur der beiden Signalgruppen im ^{31}P -NMR-Spektrum $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: $\delta = 19.0$, $^1J_{\text{PPt}} = 2591$ Hz, $^3J_{\text{PPt}} = 12$ Hz; $\delta = 8.2$,

$^1J_{\text{PPt}} = 2629$ Hz, $^3J_{\text{PPt}} = 13$ Hz] spricht ebenfalls für die zweikernige Struktur. Bewiesen wird sie durch zwei Signalgruppen ($J_{\text{PtPt}} = 366$ Hz) im ^{195}Pt -NMR-Spektrum von (1b). Bei Raumtemperatur geben die NMR-Daten keinen Hinweis auf einen intramolekularen Austausch von brückenbildendem (H_b) und terminalem Hydridliganden (H_t).



Über die molekulare Geometrie des neuartigen Komplexkations informiert eine Röntgen-Strukturanalyse an (1a)^[5] (vgl. Abb. 1).

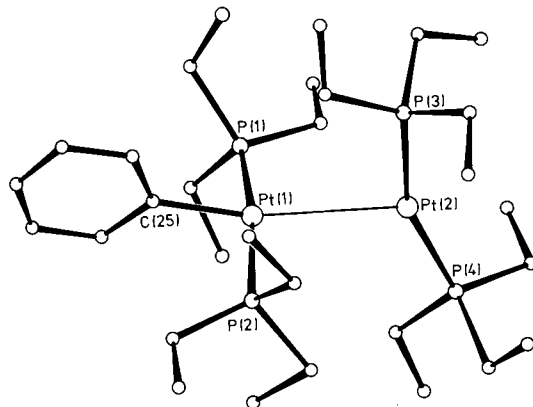
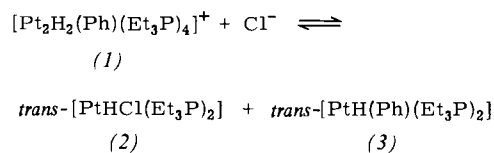


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4]^+$. Bindungslängen [Å]: Pt(1)—Pt(2) 3.09, Pt(1)—P(1) 2.29, Pt(1)—P(2) 2.31, Pt(1)—C(25) 2.02, Pt(2)—P(3) 2.26, Pt(2)—P(4) 2.30; Bindungswinkel [°]: P(1)Pt(1)Pt(2) 93.7, P(1)Pt(1)Pt(2) 169.4, P(1)Pt(1)C(25) 87.8, P(2)Pt(1)Pt(2) 93.0, P(2)Pt(1)C(25) 87.9, C(25)Pt(1)Pt(2) 164.3, Pt(1)Pt(2)P(3) 91.1, Pt(1)Pt(2)P(4) 112.0, P(3)Pt(2)P(4) 156.8; Diederwinkel [°]: P(1)Pt(1)Pt(2)P(3) 87.4, P(1)Pt(1)Pt(2)P(4) -90.4, P(2)Pt(1)Pt(2)P(3) -100.6, P(2)Pt(1)Pt(2)P(4) 81.6.

Obwohl die beiden Hydrid-H-Atome bis zum gegenwärtigen Stand der Verfeinerung noch nicht lokalisiert werden konnten, sind ihre Positionen aus den Schweratomlagen ableitbar: H_b befindet sich annähernd in *trans*-Stellung zu C(25) und H_t an Pt(2) *trans* zu H_b . Der große Pt—Pt-Abstand (3.09 Å) entspricht einer einfachen Hydrido-Verbrückung^[3,6]. Der C(25)Pt(1)Pt(2)-Winkel von 164.3° — wohl das wichtigste Strukturmerkmal — zeigt, daß H_b nicht colinear mit den beiden Pt-Zentren angeordnet ist. Diese gewinkelte M—H—M-Anordnung scheint charakteristisch für monohydrido-verbrückte Metallkomplexe zu sein^[6]. Die Ebene durch P(3), Pt(2) und P(4) schließt mit der Koordinationsebene von Pt(1) einen Winkel von ca. 85° ein.

Verbindung (1) reagiert mit Chlorid reversibel nach



Das unseres Wissens bisher unbekannte einkernige Spaltungsprodukt (3) [^{31}P -NMR, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: $\delta = 17.3$, $^1J_{\text{PPt}} = 2796$ Hz; ^1H -NMR, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 360 MHz: $\delta\text{H}_{\text{Hydrid}} = -7.05$, $^1J_{\text{HPt}} = 648$ Hz, $^2J_{\text{HPt}} = 19$ Hz] ist im Reaktionsgemisch stabil; Versuche, es daraus (oder als Produkt der Umsetzung von (2) mit PhLi) zu isolieren, blieben bis jetzt erfolglos.

Arbeitsvorschrift

500 mg (1 mmol) *trans*- $[\text{PtH}(\text{NO}_3)(\text{Et}_3\text{P})_2]$ und 680 mg (2 mmol) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ werden in 15 ml Methanol gelöst und bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Der weiße Niederschlag

[*] Prof. L. M. Venanzi, G. Bracher, Dr. D. M. Grove
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. L. Zambonelli, Dr. F. Bachechi, Dr. P. Mura
Laboratorio di Strutturistica Chimica „Giordano Giacomello“-CNR
C.P. 10, I-00016 Monterotondo Stazione/Roma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Dr. P. S. Pregosin für Diskussionsbeiträge.