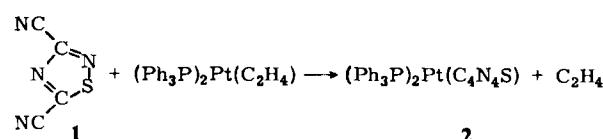


Insertion von Platin in die Schwefel-Stickstoff-Bindung eines 1,2,4-Thiadiazols: Synthese eines sechsgliedrigen Metalla-heterocyclus**

Von *Herbert W. Roesky**, *Hartmut Hofmann*,
Peter G. Jones und *George M. Sheldrick*
Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Bedeutung von Koordinationsverbindungen des Platins hat in den letzten Jahren enorm zugenommen, besonders interessant erscheint ihre Anwendung in der Heterogenkatalyse und der Krebstherapie^[1].

Mit 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril **1**, das auf einfache Weise aus Dicyan und Schwefel hergestellt werden kann^[2,3], reagiert Ethenbis(triphenylphosphan)platin(0) unter Bildung des Chelatkomplexes **2**, der einen neuartigen C_2N_2SPt -Heterocyclus enthält.



Die Pt-Insertion erfolgt an der SN-Bindung von **1**. Auch 1,2,5-Thiadiazole sowie 1,2,5-Selenadiazole ergeben bei der Umsetzung mit dem Pt⁰-Komplex ähnliche Produkte^[4].

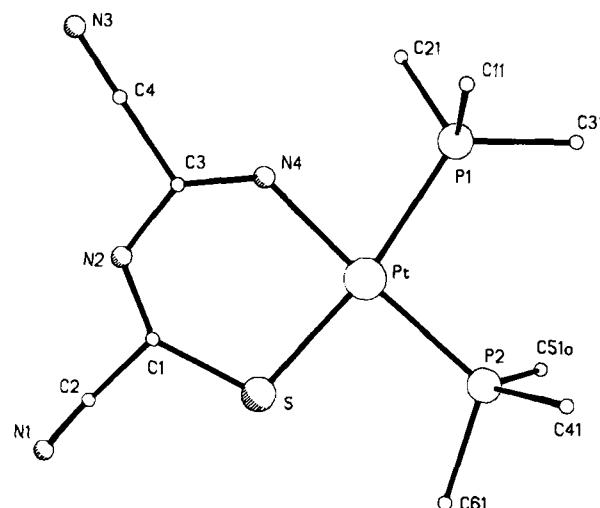


Abb. 1. Struktur des Platin-Komplexes **2** im Kristall (nur die ersten Atome der Phenylringe sind abgebildet). Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 1002.0(3)$, $b = 1294.2(3)$, $c = 1749.7(5)$ pm, $\alpha = 96.24(2)$, $\beta = 101.98(2)$, $\gamma = 103.30(2)$, $Z = 2$; $R = 0.050$ für 6828 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. Mo $K\alpha$ -Strahlung, $2\theta_{\max} = 52^\circ$. Die Verfeinerung wurde dadurch erschwert, daß die Elementarzelle 1.5 ungeordnete Moleküle Dioxan enthält und ein Phenylring ungeordnet ist. Wichtige Bindungsängste [pm] und -winkel [$^\circ$]: Pt-S 229.2(5), Pt-P1 231.1(4), Pt-P2 230.8(4), Pt-N4 201.6(8), S-C1 172(1), C1-N2 130(2), N2-C3 140(1), C3-N4 126(1); P1-Pt-P2 98.5(3), P1-Pt-N4 78.4(4), P2-Pt-S 89.9(2), N4-Pt-S 93.3(4), Pt-S-C1 106.9(6), S-C1-N2 134(1), C1-N2-C3 120(1), N2-C3-N4 134(1), C3-N4-Pt 128(1). Das Platinatom ist planar koordiniert (größte Abweichung 7 pm für N4); der Chelatligand (S bis N4) ist ebenfalls planar, das Platinatom weicht jedoch um 34 pm aus dieser Ebene ab. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 12.8°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50865, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, H. Hofmann, Dr. P. G. Jones, Prof. G. M. Sheldrick
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammanstraße 4, D-3400 Göttingen

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

Die Reaktion **1** → **2** verläuft bei Raumtemperatur mit hohen Ausbeuten^[5]. Die Verbindung **2** ist weder sauerstoff- noch hydrolyseempfindlich. Beim Umkristallisieren^[5] werden Lösungsmittelmoleküle in das Kristallgitter eingelagert, die leicht wieder abgegeben werden. Das IR-Spektrum von **2**^[5] zeigt im $C\equiv N$ -Valenzschwingungsbe- reich eine Absorptionsbande bei 2230 cm^{-1} , die im Spektrum von **1** nicht auftritt. Die Röntgen-Strukturanalyse be- stätigt das Vorliegen eines sechsgliedrigen Rings (Abb. 1).

Eingegangen am 5. März 1984 [Z 737]
 Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

- [1] A. R. Amundsen, E. W. Stern in Kirk-Othmer: *Encyclopaedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. 18, Wiley-Interscience, New York 1982, S. 254.
- [2] H. W. Roesky, K. Keller, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 95 (1983) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 881; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1323.
- [3] H. W. Roesky, H. Hofmann, K. Keller, W. Pinkert, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2681.
- [4] H. W. Roesky et al., unveröffentlicht.
- [5] Zu 0.19 g (1.40 mmol) **1** in 10 mL wasserfreiem Toluol werden 1.04 g (1.40 mmol) des Ethen-Komplexes $(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$ in 15 mL Toluol bei Raumtemperatur langsam getropft. Es entsteht ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag, der nach 12 h abfiltriert und aus Dichlormethan, Dioxan oder Tetrahydrofuran umkristallisiert wird. Man erhält so 0.95 g (80%) orangefarbene Kristalle von **2**. IR (Nujol): 2230, 1445, 1100, 1025, 740, 695 cm^{-1} .

Spiro[2.3]hexane durch $C_4 + C_2$ -Verknüpfung**

Von *Udo H. Brinker** und *Michael Boxberger*

Von den Kleinringcarbenen gehen nur Cyclobutylidene **7** ausschließlich *intramolekulare* Reaktionen ein^[2,3]. Wir berichten über erste *intermolekulare* Additionen von **7** (Carbenoid) an Olefine zum direkten Aufbau von Spiro[2.3]hexanen **8**.

Diazocyclobutan **2**^[4] (IR: $\nu_{CN} = 2030\text{ cm}^{-1}$), das in einer Blitzpyrolyseapparatur^[5] durch Sublimation bei $140\text{--}160^\circ\text{C}$ (ca. 10^{-4} Torr) aus dem Tosylhydrazon-Natriumsalz **1** erzeugt wird, reagiert mit den Styrolen **3a**, **b** zu den 4,5-Dihydro-3H-pyrazolen **4a**, **b**^[6]. Daneben entstehen das Azin **9**^[4], Methylene-cyclopropan **10** und Cyclobuten **11** (siehe Tabelle 1). **10** und **11** sind die typischen Produkte der *intramolekularen* Reaktion des aus **2** erzeugten Cyclobutylidens **7**^[2a,7]. Die 1,3-dipolare Cycloaddition von **2** und den Styrolen **3a**, **b** zu **4a**, **b** verläuft regioselektiv^[8]. Durch die *trans*-ständige Methylgruppe in **3c** tritt offenbar im Übergangszustand eine so starke sterische Hinderung auf, daß die Reaktion zu **4c**^[6] nahezu ausbleibt. Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen werden offenbar keine Spiro[2.3]hexane **8** gebildet, wie durch analytische HPLC bei der Umsetzung von **2** mit **3a** gezeigt werden konnte. **4a** setzt erst oberhalb ca. 120°C (760 Torr) N_2 frei unter Bildung von **8a**. In CCl_4 lagert sich **4a** bei 80°C innerhalb von 10 min hauptsächlich in das 4,5-Dihydro-1H-pyrazol **5a**^[6] um. Bestrahlung (Philips HPK 125W, 20 min) von **4a** in Ether liefert **8a** in 83% Ausbeute. Die Spirohexane **8a**–**c** werden dagegen via **4** durch Photolyse einer Lösung von **2** mit den Styrolen **3a**–**c** erhalten.

Die metallorganische Erzeugung von **7** (Carbenoid)^[7c] bei -70°C durch Umsetzung von 1,1-Dibromcyclobutan **6** mit Methylolithium in Gegenwart der Olefine **3** ergibt die

[*] Priv.-Doz. Dr. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. M. Boxberger
 Abteilung für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[**] Carben-Umlagerungen, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 16. Mitteilung: [1].