

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Verbindungen 8, 9, 14 und 15. IR in CHCl_3 ; UV in Ethanol; $^1\text{H-NMR}$: 270 MHz, in CDCl_3 ; $^{13}\text{C-NMR}$: in CDCl_3 . Alle Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen.

<p>8: IR: $\nu = 1718, 1610, 1120, 1000 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z 280 (M^+), 250, 146, 133, 89 (100%). UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 295 \text{ nm}$ (140). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.58$ (ddd, $J = 8, 6.5$ und 1.2 Hz, 1H), 6.13 (dddd, $J = 8, 6.3, 1.6$ und 1 Hz, 1H), 4.73 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1H), 4.68 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1H), 4.0 (dd, $J = 10$ und 5.8 Hz, 1H), 3.60–3.74 (m, 2H), 3.5–3.56 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.94 (ddd, $J = 6.3, 3.4$ und 1.2 Hz, 1H), 2.71 (ddd, $J = 6.5, 4, 2.6$ und 1 Hz, 1H), 2.46 (dd, $J = 19.1$ und 2.6 Hz, 1H), 1.94–2.07 (m, 1H), 2.0 (dd, $J = 19.1$ und 4 Hz, 1H), 1.85–1.94 (m, 1H), 1.61–1.83 (m, 2H), 1.03 (s, 3H), 0.92–1.08 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): $\delta = 212.9 \text{ s}, 139.2 \text{ d}, 127.3 \text{ d}, 78.6 \text{ t}, 79.5 \text{ t}, 71.7 \text{ t}, 66.8 \text{ t}, 59.0 \text{ q}, 54.9 \text{ d}, 49.9 \text{ d}, 47.3 \text{ s}, 40.7 \text{ d}, 36.9 \text{ t}, 32.2 \text{ t}, 25.3 \text{ t}, 24.4 \text{ q}$</p> <p>9: IR: $\nu = 1712, 1100, 1000 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z 280 (M^+), 204, 176, 148, 133, 89, 59 (100%). UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 280 \text{ nm}$ (65). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.67$ (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1H), 4.58 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1H), 3.80 (dd, $J = 6$ und 6 Hz, 1H), 3.61–3.65 (m, 2H), 3.49–3.53 (m, 2H), 3.36 (s, 3H), 2.97 (dd, $J = 5$ und 10.8 Hz, 1H), 2.56 (ddd, $J = 6.3, 9.1$ und 9.1 Hz, 1H), 2.36–2.45 (m, 2H), 2.20–2.30 (m, 1H), 1.97–2.06 (m, 2H), 1.66–1.86 (m, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.09–1.22 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): $\delta = 216.1 \text{ s}, 94.4 \text{ t}, 78.9 \text{ d}, 71.8 \text{ t}, 66.9 \text{ t}, 63.3 \text{ s}, 58.9 \text{ q}, 55.1 \text{ d}, 47.8 \text{ d}, 44.9 \text{ t}, 41.3 \text{ d}, 36.7 \text{ d}, 36.0 \text{ d}, 34.3 \text{ d}, 27.3 \text{ t}, 24.4 \text{ q}$</p> <p>14: IR: $\nu = 1715, 1610, 1100, 1050, 1005 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z 280 (M^+), 204, 175, 162, 147, 144, 130, 118, 105, 89 (100%). UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 297 \text{ nm}$ (118). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.24$ (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H), 6.21 (dd, $J = 5.2$ und 8 Hz, 1H), 4.66 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1H), 4.62 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1H), 3.76 (dd, $J = 7.6$ und 9.5 Hz, 1H), 3.59–3.65 (m, 2H), 3.47–3.51 (m, 2H), 3.34 (s, 3H), 2.98 (dddd, $J = 2.6, 2.6, 3.3$ und 5.2 Hz, 1H), 2.23 (d, $J = 18 \text{ Hz}$, 1H), 2.13–2.28 (m, 1H), 1.94 (d, $J = 18 \text{ Hz}$, 1H), 1.78 (dd, $J = 2.6$ und 13 Hz, 1H), 1.68–1.81 (m, 3H), 1.62 (dd, $J = 3.3$ und 13 Hz, 1H), 0.97 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz): $\delta = 213.9 \text{ s}, 143.5 \text{ d}, 129.5 \text{ d}, 94.9 \text{ t}, 85.4 \text{ d}, 71.7 \text{ t}, 66.8 \text{ t}, 58.9 \text{ q}, 50.5 \text{ d}, 49.6 \text{ s}, 46.9 \text{ s}, 42.6 \text{ t}, 39.2 \text{ t}, 29.1 \text{ t}, 28.4 \text{ t}, 17.4 \text{ q}$</p> <p>15: IR: $\nu = 1715, 1113, 1050, 1030 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z 280 (M^+), 224, 204, 190, 174, 149, 146, 105, 89 (100%). UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 284 \text{ nm}$ (166). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.75$ (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1H), 4.7 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1H), 4.2 (dd, $J = 8.7$ und 8.7 Hz, 1H), 3.6–3.73 (m, 2H), 3.5–3.57 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 2.41 (dd, $J = 5.5$ und 5.5 Hz, 1H), 2.1–2.33 (m, 4H), 1.52–1.98 (m, 5H), 1.39 (dd, $J = 2.2$ und 14 Hz, 1H), 0.81 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz): $\delta = 213.7 \text{ s}, 95.4 \text{ t}, 83.6 \text{ d}, 71.8 \text{ t}, 66.9 \text{ t}, 60.3 \text{ s}, 58.9 \text{ q}, 56.1 \text{ s}, 48.3 \text{ t}, 43.6 \text{ d}, 38.3 \text{ d}, 36.5 \text{ t}, 28.4 \text{ t}, 28.3 \text{ t}, 28.2 \text{ d}, 13.7 \text{ q}$</p>	
---	--

Eingegangen am 25. Juni,
veränderte Fassung am 23. August 1985 [Z 1364/1365]

- [1] M. Demuth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 820; M. Demuth, *Chimia* 38 (1984) 257.
- [2] W. Hinsken, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr und Universität Bochum; M. Demuth, B. Wietfeld, W. Hinsken, K. Schaffner, *Proc. Xth IUPAC Symp. Photochem.*, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne 1984, S. 81.
- [3] Der Aufbau des gleichen carbacyclischen Gerüsts nach dem ursprünglichen Konzept ist wesentlich aufwendiger: M. Demuth, A. Cánovas, E. Weigt, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 95 (1983) 747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 721; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1053.
- [4] Die gezeigten absoluten Konfigurationen dienen zur Erläuterung des Konzepts und sind auf die Zielstrukturen ausgerichtet. Konfigurationszuordnung von 10 bzw. 16: D. H. Hua, G. Sinai-Zingde, S. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4088 bzw. L. A. Paquette, R. A. Roberts, D. J. Drtina, *ibid.* 106 (1984) 6690.
- [5] Übersicht über neuere Synthesen von Polyquinanverbindungen: L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 119 (1984) 1.
- [6] In den Dienen 6 und 12 können die Reste Trimethylsilyl und MEM durch Acetyl bzw. *tert*-Butyl ersetzt werden. Die hier verwendete Kombination hat sich im vorliegenden Fall jedoch besonders bewährt.
- [7] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1612, 1615; U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* 83 (1971) 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 496.
- [8] Die analytischen Daten für alle neuen Produkte sind mit den zugeordneten Strukturen in Einklang.
- [9] C. B. C. Boyce, J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.* 1960, 4547.
- [10] E. J. Corey, A. W. Gross, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 494.
- [11] Die GC-Analyse der Rohmischung zeigt nach Belichtung 88–90% Oxadi- π -methan-Produkt 9 bzw. 15 sowie 5% Produkt, das durch 1,3-Acyldischiebung (Norrish-Typ I) aus 8 bzw. 14 entsteht.
- [12] C. B. Warren, J. J. Bloomfield, J. S. Chickos, R. A. Rouse, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 4011.
- [13] W. Weber, D. Spitzner, W. Kraus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1212.
- [14] B. Wietfeld, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr und Universität Bochum 1984.
- [15] Nach Vorversuchen kann der kritische Schritt, die laterale Cyclopropanöffnung an 9 und 15, unter Birch-artigen Bedingungen selektiv bewerkstelligt werden; außerdem läßt sich 15 in α -Stellung zur Ketogruppe regioselektiv methylieren.

Reaktivität von Bis(η^6 -benzol)chrom(0) gegenüber Schwefeldioxid:

Bildung und Struktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]_2\text{S}_4\text{O}_{10}$, eines Salzes mit dem Anion $[\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{SO}_2]^{2-}$

Von Christoph Elschenbroich*, Rolf Gondrum und Werner Massa

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine Untersuchung der Reaktion von Bis(η^6 -benzol)chrom 1 mit SO_2 war von Interesse, da die Paare $1/\text{I}^{\oplus}$ und $2\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E_{1/2} = -0.81$ bzw. -0.79 V , DMF, gegen SCE^[2]) nahezu identische Redoxpotentiale aufweisen und 1 mit flüssigem SO_2 unter weitgehender Oxidation zu 1^{\oplus} reagiert^[3]. Unser Augenmerk galt vor allem der Frage, ob bei dosiertem Zusatz von SO_2 zu 1 Charge-Transfer-Komplexe $1(\text{SO}_2)_n$ oder, wie bei Acceptor-positiveren Redoxpotentials^[4], Radikal-Salze $1^{\oplus} \text{SO}_2^{\ominus}(\text{SO}_2)_{n-1}$ gebildet werden, wobei im zweiten Fall die weiteren Reaktionen des Radikalanions SO_2^{\ominus} studiert werden sollten.

Leitet man in eine Lösung von 1 in Toluol wasser- und sauerstofffreies SO_2 -Gas, so fällt ein zunächst roter, sich im weiteren Verlauf schwarz färbender Niederschlag der Zusammensetzung $1(\text{SO}_2)_2$ aus, in welchem laut ESR-Spektrum das Zentralmetall als Cr^I vorliegt. Diese Substanz gibt bei Raumtemperatur im Hochvakuum unter Farbaufhellung ein Äquivalent SO_2 ab. Oberhalb 80°C sublimiert 1. Umkristallisation des Produktes aus Acetonitril oder direkte Umsetzung von 1 mit SO_2 in Acetonitril liefert unter intermediärer Grünfärbung der Lösung nur unter SO_2 unzersetzt haltbare, braune Kristalle, die ebenfalls Cr und S im Verhältnis 1:2 enthalten (Ausbeute etwa 60% bezogen auf 1). Auch diese Substanz verliert im Hochvakuum SO_2 ; der Rückstand hat die Zusammensetzung $1(\text{SO}_3)_3$.

Da die IR-Spektren keine eindeutige Identifizierung ermöglichten, wurde die Struktur des aus Acetonitril gewonnenen Produktes röntgenographisch bestimmt^[5]. Hierbei ergab sich überraschenderweise, daß als Gegenion zu zwei 1^{\oplus} -Ionen eine Spezies $\text{S}_4\text{O}_{10}^{2-}$ vorliegt (Abb. 1). Aufgrund des Abstandes S2–O11 (243 pm), der zwischen der Summe der van-der-Waals-Radien (330 pm) und dem Betrag einer S–O-Einfachbindung (176 pm) liegt, kann die Einheit $\text{S}_4\text{O}_{10}^{2-}$ entweder als Lewis-Addukt mit zwei extrem langen S–O-Bindungen oder als Charge-Transfer-Komplex $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ eines Dithionat-Ions mit zwei Molekülen SO_2 aufgefaßt werden. Die Wechselwirkung zwischen SO_2 und $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ist grundverschieden von der Reaktion zwischen SO_2 und SO_3^{2-} , in der das unsymmetrische Disulfat-Ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ gebildet wird, welches sowohl in Lösung^[6] als auch im Kristall^[7] über eine kovalente S–S-Bindung fixiertes SO_2 aufweist. Die Formulierung $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ reihet diese Einheit in die Klasse der „Solvate“ ein, die für SO_2 häufig beobachtet^[8], aber nur selten röntgenographisch charakterisiert worden sind^[9]. Im Bereich der SO_2 -Koordination zeigt die Einheit $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ strukturelle Ähnlichkeit mit der Spezies $1,4\text{-(Me}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ ^[9], dem Ion ISO_2^{\ominus} ^[9a] und ligandgebundenem SO_2 in $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-SO}_2 \cdot \text{SO}_2)]$ ^[9d]. Die Längen der Donor-Acceptor-Bindungen liegen jeweils zwischen denen von van-der-Waals-Kontakt und kovalenter Einfachbindung, die pyramidalen Geome-

[*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, R. Gondrum, Priv.-Doz. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[**] Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: [1].

trien um das S-Atom sowie die Kontraktionen des Bindungswinkels O–S–O sind vergleichbar. Aussagen zur S–O-Bindungslänge sind durch die starke thermische Bewegung des locker gebundenen SO₂-Moleküls erschwert. Eine Korrektur des Schwingungseinflusses nach dem „riding“-Modell^[11] führt zu plausiblen, deutlich längeren S–O-Abständen (Abb. 1).

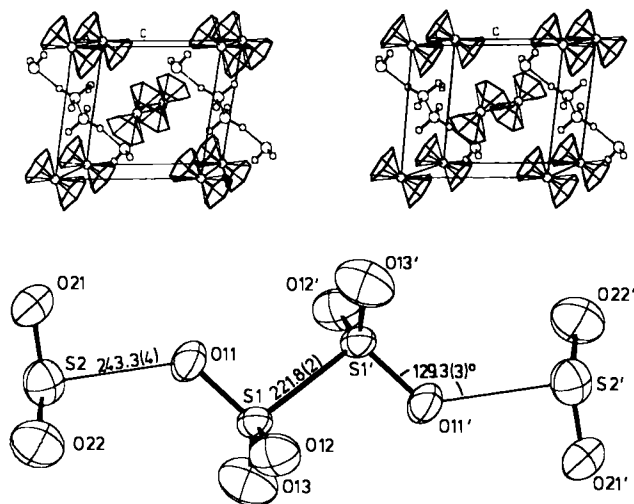


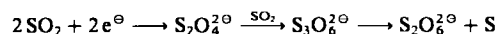
Abb. 1. Oben: Stereobild einer Elementarzelle von $\frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$. Unten: ORTEP-Zeichnung der anionischen Gruppe $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ (die Schwingungsellipsoide umgrenzen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ein Symmetriezentrum liegt auf der S1–S1'-Bindung. Bindungslängen [pm]. Weitere wichtige Bindungslängen [pm] (in eckigen Klammern mit Korrekturen des Einflusses der thermischen Schwingung) und -winkel [°]: S1–O11 147.5(5) [153], S1–O12 142.1(6) [146], S1–O13 137.3(6) [143], S2–O21 137.9(7) [146], S2–O22 135.6(9) [144]; O12–S1–O13 113.4(4), O21–S2–O22 112.9(6). In 1° : Mittelwerte Cr–C 212.9, C–C 139.4.

Form und Orientierung des koordinierten SO₂ im Anion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ lassen sich auf der Grundlage der Wechselwirkung eines besetzten σ -Donor-Orbitals des Dithionat-Ions mit dem LUMO $2b_1(\pi)$ von SO₂ deuten, welches durch den Beitrag des $3p_x$ -AOs am Schwefel ($x \perp \text{SO}_2$ -Ebene) dominiert wird^[10]. Da die Bindung O11–S2 nahezu senkrecht zur Ebene O21–S2–O22 steht, ist von nur geringfügiger Umhybridisierung an S2 auszugehen. Das LUMO $2b_1$ von SO₂ ist S–O-antibindend und O–O-bindend. Die Verengung des Winkels O21–S2–O22 und die Verlängerung der S–O-Bindungen von SO₂ in $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ können somit auf die Elektronenübertragung $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(n) \rightarrow \text{SO}_2(\pi, 2b_1)$ zurückgeführt werden. Die Koordination des Acceptors SO₂ beeinflusst auch die Dimension des Dithionat-Ions, was sich vor allem in Verlängerungen der zentralen S–S-Bindung von 214 pm in $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ^[12] auf 222 pm in $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ und der Bindung S1–O11 von 145 auf 152 pm äußert. Eine signifikante Wechselwirkung $\text{SO}_2/\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ist nicht zu erkennen, denn der kürzeste Abstand S2–C(Aren) (362 pm) ist größer als die van-der-Waals-Distanz.

Die Diskussion des IR-Spektrums von $\frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ wird dadurch erschwert, daß die Absorptionen der Oxo-Ionen in einen engen Bereich fallen, der Betrag der Verschiebung durch Solvatbildung nicht vorausgesagt werden kann, und das Gegenion 1° im Bereich um 1000 cm^{-1} Absorptionen aufweist, die mit einer der IR-Banden für $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ^[13] zusammenfallen. Immerhin manifestiert sich die Bindung des SO₂-Moleküls an das $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ -Ion in den nach niedrigen Wellenzahlen verschobenen Banden für die Streckschwingung von SO₂ ($\nu_{\text{as}} = 1314 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2, \text{frei}) = 1340 \text{ cm}^{-1}$]) sowie des Dithionat-Ions ($\nu = 1209 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6, E_u) = 1235 \text{ cm}^{-1}$]). Im Hochvakuum

wird SO₂ abgespalten (die Bande bei 1314 cm^{-1} verschwindet, und die Bande bei 1209 cm^{-1} wird nach 1224 cm^{-1} verschoben). Diese IR-Befunde sind mit den Strukturdaten für $\frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ sowie früheren IR-Untersuchungen an SO₂-Solvaten^[14] in Einklang.

Die Bildung zweier Oxidationsprodukte, 1° und $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, aus den Edukten 1 und SO₂ erfordert die Einbeziehung eines Disproportionierungsschrittes. Wie wir anhand eines Strömungsexperimentes zeigen konnten, in dem Lösungen von 1 und von SO₂ in Acetonitril unmittelbar nach dem Mischen ESR-spektroskopisch gemessen wurden, wird die Reaktionsfolge durch eine Elektronenübertragung von 1 auf SO₂ eingeleitet, denn neben dem ESR-Signal für 1° ($g = 1.9862$) wird auch das Signal von $\text{SO}_2^{\cdot+}(\text{SO}_2)_n$ ($g = 2.0068$)^[15] beobachtet. Eine Klärung der Folgereaktionen, die zum Produkt $\frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ führen, bleibt künftigen Untersuchungen vorbehalten. Die Bildung von Dithionat bei der Reduktion von SO₂ ist jedoch nicht ohne Präzedenz. So wurde $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ auch als ein Produkt des Entladevorganges von Li/SO₂-Zellen gefunden und seine Bildung auf die Reaktionsfolge



zurückgeführt^[16].

Eingegangen am 15. Juli 1985 [Z 1388]

- [1] C. Elschenbroich, B. Spangenberg, H. Mellinghoff, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3165.
- [2] R. P. Martin, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2644.
- [3] K. Plesske, *Dissertation*, Universität München 1960.
- [4] J. W. Fitch, J. J. Lagowski, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 864.
- [5] Kristalldaten (23°C): Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 788.3(4)$, $b = 957.3(4)$, $c = 1000.1(4)$ pm, $\alpha = 96.48(3)$, $\beta = 108.26(4)$, $\gamma = 104.24(3)^\circ$. Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius), MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scans, $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$, 2002 unabhängige Reflexe, davon 1706 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ verwendet (187 Parameter), H-Atome auf berechneten Lagen, $R_w = 0.045$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51595, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] A. W. Herlinger, T. V. Long II, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2661.
- [7] S. Baggio, *Acta Crystallogr. B* **27** (1971) 517.
- [8] a) *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel, Ergänzungsband 3*, 8. Aufl., Springer, Berlin 1980, S. 234 f.; b) W. Karcher, H. Hecht in G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison: *Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln, Bd. 3, Teil 2*, Vieweg, Braunschweig 1967, S. 79 f.
- [9] Sieht man von Metallkomplexen ab, die SO₂ als Liganden direkt an das Metall gebunden enthalten [10], so liegen unseres Wissens Strukturbestimmungen nur für folgende „Solvate“ vor: a) $[\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{I} \cdot \text{SO}_2]$, I–S 330 pm, M. R. Snow, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 224; b) $[(\mu\text{-I})(\text{PMePh}_2)_2\text{Cu}_2 \cdot \text{SO}_2]$, I–S 341 pm, P. G. Eller, G. J. Kubas, R. R. Ryan, *ibid.* **16** (1977) 2454; c) $[(\text{PMePh}_2)_2\text{Cu}(\text{SPh}) \cdot \text{SO}_2]$, S–S 253 pm, P. G. Eller, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4346; d) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-SO}_2 \cdot \text{SO}_2)]$, O–S 251 pm, D. C. Moody, R. R. Ryan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1230; sowie für die metallfreien SO₂-Addukte: e) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{SO}_2$, N–S 206 pm, D. van der Helm, J. D. Childs, S. D. Christian, *ibid.* **1969**, 887; f) $1,4\text{-(Me}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{SO}_2$, N–S 234 pm, J. D. Childs, D. van der Helm, S. D. Christian, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 1386; g) ISO_2^+ , I–S 325 pm, P. G. Eller, G. J. Kubas, *ibid.* **17** (1978) 894.
- [10] a) D. M. P. Mingos, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* **3** (1978) 1; b) R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. G. Eller, *Struct. Bonding (Berlin)* **46** (1981) 47.
- [11] W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 142.
- [12] A. Kirfel, G. Will, A. Weiss, *Acta Crystallogr. B* **36** (1980) 223.
- [13] a) W. G. Palmer, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1552; b) P. Dawson, M. M. Margrave, G. R. Wilkinson, *Spectrochim. Acta A* **31** (1975) 1533.
- [14] E. R. Lippincott, F. E. Welsh, *Spectrochim. Acta* **17** (1961) 123.
- [15] K. P. Dinse, K. Möbius, *Z. Naturforsch.* **A23** (1968) 695.
- [16] a) W. L. Bowden, L. Chow, D. L. Demuth, R. W. Holmes, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 229; b) R. L. Ake, D. M. Oglesby, W. P. Kilroy, *ibid.* **131** (1984) 968.