

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Verbindungen 8, 9, 14 und 15. IR in  $\text{CHCl}_3$ ; UV in Ethanol;  $^1\text{H-NMR}$ : 270 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ : in  $\text{CDCl}_3$ . Alle Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen.

<b>8:</b> IR: $\nu = 1718, 1610, 1120, 1000 \text{ cm}^{-1}$ . MS: $m/z$ 280 ( $M^+$ ), 250, 146, 133, 89 (100%), 59. UV: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 295 \text{ nm}$ (140). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 6.58$ (ddd, $J = 8, 6.5$ und 1.2 Hz, 1 H), 6.13 (dd, $J = 8, 6.3, 1.6$ und 1 Hz, 1 H), 4.73 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 4.68 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 4.0 (dd, $J = 10$ und 5.8 Hz, 1 H), 3.60–3.74 (m, 2 H), 3.5–3.56 (m, 2 H), 3.37 (s, 3 H), 2.94 (ddd, $J = 6.3, 3.4$ und 1.2 Hz, 1 H), 2.71 (ddd, $J = 6.5, d, 2.6$ und 1 Hz, 1 H), 2.46 (dd, $J = 19.1$ und 2.6 Hz, 1 H), 1.94–2.07 (m, 1 H), 2.0 (dd, $J = 19.1$ und 4 Hz, 1 H), 1.85–1.94 (m, 1 H), 1.61–1.83 (m, 2 H), 1.03 (s, 3 H), 0.92–1.08 (m, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): $\delta = 212.9$ s, 139.2 d, 127.3 d, 94.6 t, 79.5 d, 71.7 t, 66.8 t, 59.0 q, 54.9 d, 49.9 d, 47.3 s, 40.7 d, 36.9 t, 32.2 t, 25.3 t, 24.4 q
<b>9:</b> IR: $\nu = 1712, 1100, 1000 \text{ cm}^{-1}$ . MS: $m/z$ 280 ( $M^+$ ), 204, 176, 148, 133, 89, 59 (100%). UV: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 280 \text{ nm}$ (65). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 4.67$ (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 4.58 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 3.80 (dd, $J = 6$ und 6 Hz, 1 H), 3.61–3.65 (m, 2 H), 3.49–3.53 (m, 2 H), 3.36 (s, 3 H), 2.97 (dd, $J = 5$ und 10.8 Hz, 1 H), 2.56 (ddd, $J = 6.3, 9.1$ und 9.1 Hz, 1 H), 2.36–2.45 (m, 2 H), 2.20–2.30 (m, 1 H), 1.97–2.06 (m, 2 H), 1.66–1.86 (m, 3 H), 1.17 (s, 3 H), 1.09–1.22 (m, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): $\delta = 216.1$ s, 94.4 t, 78.9 d, 71.8 t, 66.9 t, 63.3 s, 58.9 q, 55.1 d, 47.8 d, 44.9 t, 41.3 d, 36.7 d, 36.0 d, 34.3 d, 27.3 t, 24.4 q
<b>14:</b> 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%), 59. UV: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 297 \text{ nm}$ (118). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 6.24$ (d, $J = 8$ Hz, 1 H), 6.21 (dd, $J = 5.2$ und 8 Hz, 1 H), 4.66 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 4.62 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 3.76 (dd, $J = 7.6$ und 9.5 Hz, 1 H), 3.59–3.65 (m, 2 H), 3.47–3.51 (m, 2 H), 3.34 (s, 3 H), 2.98 (ddd, $J = 2.6, 2.6, 3.3$ und 5.2 Hz, 1 H), 2.23 (d, $J = 18$ Hz, 1 H), 2.13–2.28 (m, 1 H), 1.94 (d, $J = 18$ Hz, 1 H), 1.78 (dd, $J = 2.6$ und 13 Hz, 1 H), 1.68–1.81 (m, 3 H), 1.62 (dd, $J = 3.3$ und 13 Hz, 1 H), 0.97 (s, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz): $\delta = 213.9$ s, 143.5 d, 129.5 d, 94.9 t, 85.4 d, 71.7 t, 66.8 t, 58.9 q, 50.5 d, 49.6 s, 46.9 s, 42.6 t, 39.2 t, 29.1 t, 28.4 t, 17.4 q
<b>15:</b> IR: $\nu = 1715, 1113, 1050, 1030 \text{ cm}^{-1}$ . MS: $m/z$ 280 ( $M^+$ ), 224, 204, 190, 174, 149, 146, 105, 89 (100%), 59. UV: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 284 \text{ nm}$ (166). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 4.75$ (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 4.7 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 4.2 (dd, $J = 8.7$ und 8.7 Hz, 1 H), 3.6–3.73 (m, 2 H), 3.5–3.57 (m, 2 H), 3.38 (s, 3 H), 2.41 (dd, $J = 5.5$ und 5.5 Hz, 1 H), 2.1–2.33 (m, 4 H), 1.52–1.98 (m, 5 H), 1.39 (dd, $J = 2.2$ und 14 Hz, 1 H), 0.81 (s, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz): $\delta = 213.7$ s, 95.4 t, 83.6 d, 71.8 t, 66.9 t, 60.3 s, 58.9 q, 56.1 s, 48.3 t, 43.6 d, 38.3 d, 36.5 t, 28.4 t, 28.3 t, 28.2 d, 13.7 q

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 Polyquinianverbindungen: 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- $\alpha$ -methan-Produkt 9 bzw. 15 sowie 5% Produkt, das durch 1,3-Acylverschiebung (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  $\alpha$ -Stellung zur Ketogruppe regiokontrolliert methylieren.

## Reaktivität von Bis( $\eta^6$ -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( $\eta^6$ -benzol)chrom 1 mit  $\text{SO}_2$  war von Interesse, da die Paare  $1/\text{I}^{1+}$  und  $2\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  ( $E_{1/2} = -0.81$  bzw.  $-0.79$  V, DMF, gegen  $\text{SCE}^{[2]}$ ) nahezu identische Redoxpotentiale aufweisen und 1 mit flüssigem  $\text{SO}_2$  unter weitgehender Oxidation zu  $\text{I}^{1+}$  reagiert<sup>[3]</sup>. Unser Augenmerk galt vor allem der Frage, ob bei dosiertem Zusatz von  $\text{SO}_2$  zu 1 Charge-Transfer-Komplexe  $1(\text{SO}_2)_n$  oder, wie bei Aczeptoren positiveren Redoxpotentialen<sup>[4]</sup>, Radikal-Salze  $1^{1+} \text{SO}_2^{1-} (\text{SO}_2)_{n-1}$  gebildet werden, wobei im zweiten Fall die weiteren Reaktionen des Radikalions  $\text{SO}_2^{1-}$  studiert werden sollten.

Leitet man in eine Lösung von 1 in Toluol wasser- und sauerstofffreies  $\text{SO}_2$ -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  $\text{Cr}^1$  vorliegt. Diese Substanz gibt bei Raumtemperatur im Hochvakuum unter Farbaufhellung ein Äquivalent  $\text{SO}_2$  ab. Oberhalb 80°C sublimiert 1. Umkristallisation des Produktes aus Acetonitril oder direkte Umsetzung von 1 mit  $\text{SO}_2$  in Acetonitril liefert unter intermediärer Grünfärbung der Lösung nur unter  $\text{SO}_2$  unzersetzte 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  $\text{SO}_2$ ; der Rückstand hat die Zusammensetzung  $1(\text{SO}_3)$ .

Da die IR-Spektren keine eindeutige Identifizierung ermöglichen, wurde die Struktur des aus Acetonitril gewonnenen Produktes röntgenographisch bestimmt<sup>[5]</sup>. Hierbei ergab sich überraschenderweise, daß als Gegenion zu zwei  $1^{1+}$ -Ionen eine Spezies  $\text{S}_4\text{O}_{10}^{2-}$  vorliegt (Abb. 1). Aufgrund des Abstandes  $\text{S}2-\text{O}11$  (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  $\text{SO}_2$  aufgefaßt werden. Die Wechselwirkung zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  ist grundverschieden von der Reaktion zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3^{2-}$ , in der das unsymmetrische Disulfit-Ion  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  gebildet wird, welches sowohl in Lösung<sup>[6]</sup> als auch im Kristall<sup>[7]</sup> über eine kovalente S–S-Bindung fixiertes  $\text{SO}_2$  aufweist. Die Formulierung  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$  reiht diese Einheit in die Klasse der „Solvate“ ein, die für  $\text{SO}_2$  häufig beobachtet<sup>[8]</sup>, aber nur selten röntgenographisch charakterisiert worden sind<sup>[9]</sup>. Im Bereich der  $\text{SO}_2$ -Koordination zeigt die Einheit  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$  strukturelle Ähnlichkeit mit der Spezies 1,4-( $\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{SO}_2^{[9g]}$ , dem Ion  $\text{ISO}_2^{[9g]}$  und ligandgebundenem  $\text{SO}_2$  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- $\pi$ -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 SO<sub>2</sub>-Moleküls erschwert. Eine Korrektur des Schwingungseinflusses nach dem „riding“-Modell<sup>[11]</sup> führt zu plausiblen, deutlich längeren S-O-Abständen (Abb. 1).

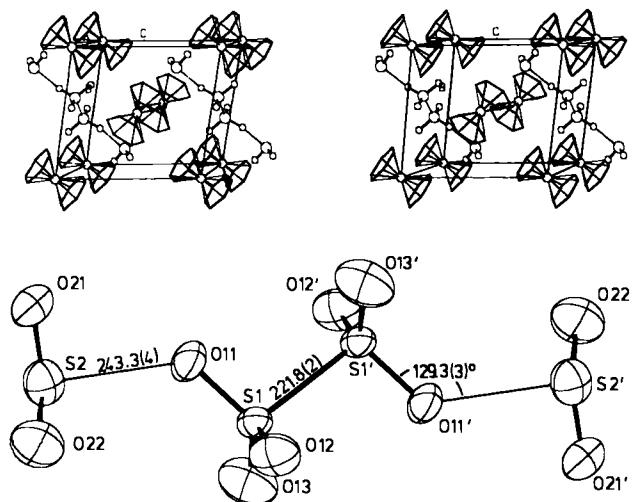


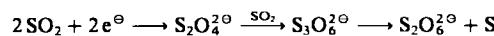
Abb. 1. Oben: Stereobild einer Elementarzelle von 12°S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>·2SO<sub>2</sub>. Unten: ORTEP-Zeichnung der anionischen Gruppe S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>·2SO<sub>2</sub> (die Schwingungsellipsoide umgrenzen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ein Symmetriezentrum 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 12°S: Mittelwerte Cr-C 212.9, C-C 139.4.

Form und Orientierung des koordinierten SO<sub>2</sub> im Anion S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>·2SO<sub>2</sub> lassen sich auf der Grundlage der Wechselwirkung eines besetzten σ-Donor-Orbitals des Dithionat-Ions mit dem LUMO 2b<sub>1</sub>(π) von SO<sub>2</sub> deuten, welches durch den Beitrag des 3p<sub>x</sub>-AOs am Schwefel (x ⊥ SO<sub>2</sub>-Ebene) dominiert wird<sup>[10]</sup>. Da die Bindung O11-S2 nahezu senkrecht zur Ebene O21-S2-O22 steht, ist von nur geringfügiger Umhybridisierung an S2 auszugehen. Das LUMO 2b<sub>1</sub> von SO<sub>2</sub> ist S-O-antibindend und O-O-bindend. Die Verengung des Winkels O21-S2-O22 und die Verlängerung der S-O-Bindungen von SO<sub>2</sub> in S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>·2SO<sub>2</sub> können somit auf die Elektronenübertragung S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>(n)→SO<sub>2</sub>(π,2b<sub>1</sub>) zurückgeführt werden. Die Koordination des Acceptors SO<sub>2</sub> beeinflußt auch die Dimension des Dithionat-Ions, was sich vor allem in Verlängerungen der zentralen S-S-Bindung von 214 pm in S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup><sup>[12]</sup> auf 222 pm in S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>·2SO<sub>2</sub> und der Bindung S1-O11 von 145 auf 152 pm äußert. Eine signifikante Wechselwirkung SO<sub>2</sub>/η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 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 12°S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>·2SO<sub>2</sub> wird dadurch erschwert, daß die Absorptionen der Oxionen in einen engen Bereich fallen, der Betrag der Verschiebung durch Solvatbildung nicht vorausgesagt werden kann, und das Gegenion 12°S im Bereich um 1000 cm<sup>-1</sup> Absorptionen aufweist, die mit einer der IR-Banden für S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup><sup>[13]</sup> zusammenfallen. Immerhin manifestiert sich die Bindung des SO<sub>2</sub>-Moleküls an das S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Ion in den nach niedrigen Wellenzahlen verschobenen Banden für die Strettschwingung von SO<sub>2</sub> ( $\nu_{as} = 1314 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}(\text{SO}_2, \text{frei}) = 1340 \text{ cm}^{-1}$ ]) 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 SO<sub>2</sub> abgespalten (die Bande bei 1314 cm<sup>-1</sup> verschwindet, und die Bande bei 1209 cm<sup>-1</sup> wird nach 1224 cm<sup>-1</sup> verschoben). Diese IR-Befunde sind mit den Strukturdaten für 12°S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>·2SO<sub>2</sub> sowie früheren IR-Untersuchungen an SO<sub>2</sub>-Solvaten<sup>[14]</sup> in Einklang.

Die Bildung zweier Oxidationsprodukte, 12°S und S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, aus den Edukten 1 und SO<sub>2</sub> erfordert die Einbeziehung eines Disproportionierungsschrittes. Wie wir anhand eines Strömungsexperimentes zeigen konnten, in dem Lösungen von 1 und von SO<sub>2</sub> in Acetonitril unmittelbar nach dem Mischen ESR-spektroskopisch vermessen wurden, wird die Reaktionsfolge durch eine Elektronenübertragung von 1 auf SO<sub>2</sub> eingeleitet, denn neben dem ESR-Signal für 12°S ( $\langle g \rangle = 1.9862$ ) wird auch das Signal von SO<sub>2</sub><sup>0</sup>(SO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $\langle g \rangle = 2.0068$ <sup>[15]</sup>) beobachtet. Eine Klärung der Folgereaktionen, die zum Produkt 12°S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>·2SO<sub>2</sub> führen, bleibt künftigen Untersuchungen vorbehalten. Die Bildung von Dithionat bei der Reduktion von SO<sub>2</sub> ist jedoch nicht ohne Präzedenz. So wurde S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> auch als ein Produkt des Entladevorganges von Li/SO<sub>2</sub>-Zellen gefunden und seine Bildung auf die Reaktionsfolge



zurückgeführt<sup>[16]</sup>.

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 P1, Z=2, a = 788.3(4), b = 957.3(4), c = 1000.1(4) pm, α = 96.48(3), β = 108.26(4), γ = 104.24(3)°. Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius), MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scans, 2° < θ < 25°, 2002 unabhängige Reflexe, davon 1706 mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$  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. 234f.; 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 SO<sub>2</sub> als Liganden direkt an das Metall gebunden enthalten [10], so liegen unseres Wissens Strukturbestimmungen nur für folgende „Solvate“ vor: a) [Pt(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>], I-S 330 pm, M. R. Snow, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 224; b) [(μ-I)(PMc<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>Cu]<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>], I-S 341 pm, P. G. Eller, G. J. Kubas, R. R. Ryan, *ibid.* **16** (1977) 2454; c) [(PMc<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>Cu(SPh)·SO<sub>2</sub>], S-S 253 pm, P. G. Eller, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4346; d) [Ru(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-SO<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>)], O-S 251 pm, D. C. Moody, R. R. Ryan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1230; sowie für die metallfreien SO<sub>2</sub>-Addukte: e) Me<sub>3</sub>N·SO<sub>2</sub>, N-S 206 pm, D. van der Helm, J. D. Childs, S. D. Christian, *ibid.* **1969**, 887; f) 1,4-(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·2SO<sub>2</sub>, N-S 234 pm, J. D. Childs, D. van der Helm, S. D. Christian, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 1386; g) ISO<sub>2</sub>, 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. B* **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 A* **17** (1961) 123.
- [15] K. P. Dinse, K. Möbius, *Z. Naturforsch. A* **23** (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.