

- [9] M. Hoffmann, H.-U. Reißig, *Synlett* **1995**, 625–627. Siehe dort Lit. [14] zu [3+2]-Cycloadditionen von Fischer-Carbenkomplexen an Alkine; neuere Arbeit: B. L. Flynn, F. J. Funke, C. C. Silveira, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 1007–1010. Zu [3+2]-Cycloadditionen von Alkylcarbenkomplexen an Enamine siehe: A. G. Meyer, R. Aumann, *Synlett* **1995**, 1011–1013. Zu [3+2]-Cycloadditionen von Vinyldiazoverbindungen an Enolether unter Rhodium-Katalyse siehe: H. M. L. Davies, B. Hu, E. Saikali, P. R. Bruzinski, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4535–4541.
- [10] Es wurde die Bildung eines Chromacyclobutans, dessen Umlagerung zu einem  $\eta^3$ -Komplex sowie reduktive Eliminierung zu den Cyclopentenderivaten postuliert.
- [11] Zur Betrachtung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen als Chromabuta-dienderivate siehe: R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2047–2051; R. Aumann, H. Heinen, P. Hinterding, N. Sträter, B. Krebs, *ibid.* **1991**, 124, 1229–1236.
- [12] Wie bei allen Diels-Alder-Reaktionen mit zwei 1,3-Dien-Komponenten führt auch bei unseren Beispielen ein Tausch der Dien-Dienophil-Rolle der beiden Komponenten zum gleichen Produkt, wenn sich der [4+2]-Cycloaddition eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung anschließt. Wir sehen jedoch keinen Grund, bei unseren Beispielen diese kompliziertere Alternative näher in Betracht zu ziehen.
- [13] Postulierte Diels-Alder-Reaktionen von Metalladienen: mit Palladium: B. M. Trost, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2183–2184; mit Rhodium: J. Schnaubelt, E. Marks, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 73–75.
- [14] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 119, 1–158; T. Hudlicky, J. D. Price, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1467–1486; zum Aufbau von Cyclopentenderivaten durch formale [3+2]-Cycloaddition siehe: S. Ejiri, S. Yamago, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8707–8708, zit. Lit.

## Von der Hünig-Base zu Bis([1,2]dithiolo)-[1,4]thiazinen in einer Eintopfreaktion: ein schneller Weg zu Polyschwefel-Heterocyclen\*\*

Carlos F. Marcos, Cecilia Polo, Oleg A. Rakitin, Charles W. Rees\* und Tomás Torroba\*

Professor Siegfried Hünig zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Schwefelheterocyclen wie Thiophenen und 1,3-Thiolen wurde seit der Entdeckung der Supraleitfähigkeit<sup>[1]</sup> dieser Verbindungen und deren Eignung als optische sowie elektronische Schalter<sup>[2]</sup> intensiv untersucht. Polyschwefel-Stickstoff-Heterocyclen scheinen in dieser Hinsicht sogar noch bessere Kandidaten zu sein, allerdings mangelt es an Synthesen im Multigramm-Maßstab. Wir haben die Reaktionen cyclischer Oxime mit Dischwefeldichlorid (Schwefelmonochlorid)  $S_2Cl_2$  in Gegenwart von *N*-Ethyl-diisopropylamin (Hünig-Base) untersucht, um geeignete Materialien für elektronische und/oder optische Anwendungen herzustellen, und dabei einen nützlichen Weg zu Cyclopenta- und Cyclohepta-1,2,3-dithiazolen<sup>[3]</sup> sowie einigen neuartigen heterocyclischen Pseudoazulen<sup>[4]</sup> gefunden.

[\*] Prof. C. W. Rees

Department of Chemistry  
Imperial College of Science, Technology and Medicine  
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)  
Telefax: Int. +171/594-5800

Dr. T. Torroba, Dr. C. F. Marcos, Dr. C. Polo  
Departamento de Química Orgánica  
Facultad de Veterinaria, Universidad de Extremadura  
E-10071 Cáceres (Spanien)  
Telefax: Int. +27/257110  
E-mail: ttorroba@cc.unex.es

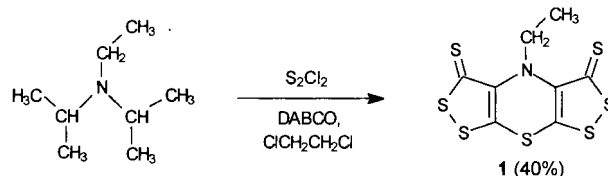
Dr. O. A. Rakitin

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences  
Leninsky Prospect, 47, Moscow B-334 (Rußland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT, Nr. PB93-0414 und SAB94-0169), der Consejería de Educación de la Junta de Extremadura y Fondo Social Europeo (EIA94-43), der Royal Society und von INTAS (93-624) gefördert. Wir danken Prof. D. J. Williams für die Röntgenstrukturanalyse.

den. Einige Produkte dieser Reaktion sind, wie sich beim Schmelzen auf einem Heiztisch-Polarisationsmikroskop zeigte,<sup>[5]</sup> doppelbrechend; diese Eigenschaft und der  $\pi$ -Elektronenüberschuß der Schwefel-Stickstoff-Ringe haben zur Entwicklung einer neuen Familie von flüssigkristallinen Materialien geführt. Ein auffallendes Charakteristikum der Reaktionen mit  $S_2Cl_2$  ist die Abhängigkeit der Art der Produkte und deren Ausbeuten von den experimentellen Bedingungen. Die besten Reaktionsbedingungen beinhalten eine lange Induktionszeit (drei Tage) bei 4 °C in THF als Lösungsmittel und anschließendes bis zu dreistündiges Erhitzen unter Rückfluß. Beim Versuch, die Induktionszeit durch Erhöhung der Induktionstemperatur auf Raumtemperatur zu verkürzen, entstanden, wie die Dünnschichtchromatogramme der Reaktionsmischungen zeigten, völlig neuartige Produkte. Die gleichen Produkte erhielten wir auch ausgehend von unterschiedlichen Oximen, was darauf hindeutete, daß sie aus einer Reaktion zwischen  $S_2Cl_2$  und der „inerten“ Hünig-Base herrührten. Wir beschreiben hier diese Umsetzung, die als Eintopfreaktion in mehreren Stufen die ersten drei Verbindungen eines Multischwefel-Stickstoff-Tricyclus liefert, sowie die Bedingungen, die die Bildung der jeweiligen Produkte begünstigen, und einen möglichen Reaktionsmechanismus.

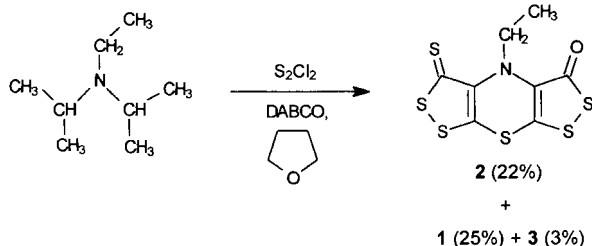
Die Hünig-Base wurde in 1,2-Dichlorethan in Gegenwart von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) drei Tage bei Raumtemperatur mit  $S_2Cl_2$  im Überschuß gerührt und das Gemisch anschließend zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Unter diesen Bedingungen erhielt man nach Chromatographie **1** (Schmp. 202–203 °C; 40%) in Form schwarzer Nadeln mit einem



auffallend metallischen Glanz. Das Massenspektrum von **1** deutet auf die Summenformel  $C_8H_5NS_7$ , die durch HR-MS und Mikroanalyse bestätigt wurde. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigte, daß nur die *N*-Ethylgruppe noch unverändert vorhanden war. Alle C-H-Bindungen der beiden Isopropylgruppen wurden also gespalten und die freien Valenzen vermutlich vollständig durch Schwefel besetzt ( $EtNC_6H_{14} \rightarrow EtNC_6S_7$ ). Geht man davon aus, daß das C-Gerüst der Hünig-Base erhalten blieb, kommen nur wenige Strukturen für das Produkt in Frage; die spektroskopischen Daten deuteten sämtlich auf die von uns als stabilstes Produkt betrachtete Verbindung **1** hin. Diese Vermutung wurde röntgenographisch bestätigt.<sup>[6]</sup>

Bei dieser Eintopfreaktion der Hünig-Base zu **1** wurden die 14 Isopropyl-C-H-Bindungen durch 10 C-S-Bindungen und 2 C-C-Doppelbindungen ersetzt, während die Ethylgruppe unangestastet blieb. Dies ist ein bemerkenswertes Beispiel für eine hohe Selektivität zwischen primären und sekundären *N*-Alkylgruppen in einer Konkurrenzreaktion.

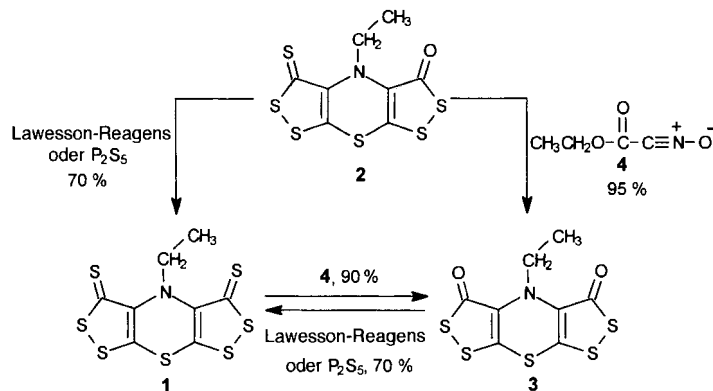
Durch Variation des Lösungsmittels und der Dauer des Erhitzens unter Rückfluß konnten die Reaktionsbedingungen so modifiziert werden, daß andere Derivate des Bis(dithiolo)thiazin-Gerüsts zugänglich wurden. So erhielt man mit THF statt 1,2-Dichlorethan **1** in geringerer Menge (25%) sowie die neue, rote Verbindung **2** ( $C_8H_5NOS_6$ , Schmp. 179–181 °C, 22%). Massenspektrometrie und Mikroanalyse ergaben, daß in **2** eines der Schwefelatome von **1** durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist, und im IR-Spektrum wies **2** eine Carbonylabsorption bei



1660  $\text{cm}^{-1}$  auf. Signale für die N-Ethylgruppe traten im  $^1\text{H}$ -NMR- sowie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum auf, das außerdem sechs Signale für die quartären Kohlenstoffatome zeigte und damit bestätigte, daß die Struktur von **2** nicht symmetrisch ist. Diese Befunde legen für **2** die 3-Oxo-5-thionstruktur nahe. In geringen Mengen wurde darüber hinaus das orangefarbene Produkt **3** ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}_5$ , Schmp. 191–193 °C, 3%) erhalten, in dem zwei der Schwefelatome von **1** durch Sauerstoffatome ersetzt sind. Wieder war die N-Ethylgruppe intakt, und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigte die Signale von drei quartären Kohlenstoffatomen, die auf die symmetrische 3,5-Dionstruktur hindeuteten. Die Sauerstoffatome in **2** und **3**, die beide in THF, aber nicht in 1,2-Dichlorethan entstehen, scheinen aus dem Lösungsmittel zu stammen. Die Reaktion wurde mehrere Male in sorgfältig absolutiertem THF unter wasserfreiem Stickstoff durchgeführt, wobei **2** jedesmal in ähnlicher Ausbeute wie **1** gebildet wurde. Nach GC-MS-Befunden reagiert  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  mit THF unter den angegebenen Reaktionsbedingungen zu 4-Chlorbut-1-en, vermutlich durch Ringöffnung zu 4-Chlorbutanol und Dehydratisierung; dabei gebildeter Alkohol oder freigesetztes Wasser könnten dann als Sauerstoff-Nucleophil fungieren.

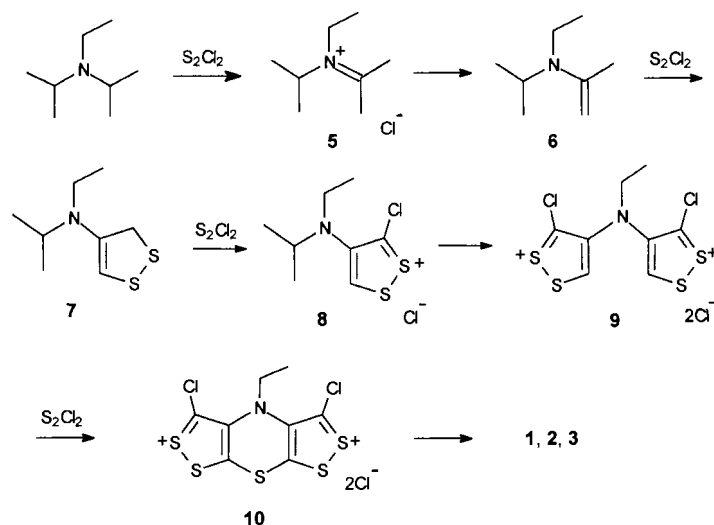
Die Nitriloxid-Methode zur Umwandlung von Thiocarbonyl- in Carbonylgruppen<sup>[7]</sup> lieferte aus **1** sowie aus **2** das Dion **3** in 90 bzw. 95 % Ausbeute; die Ausgangsverbindungen wurden dazu bei 0 °C in THF 15 min mit dem Nitriloxid **4** im Überschuß umgesetzt, das aus Ethylchloroximidoacetat und Triethylamin hergestellt wurde. Die Rückreaktion, die Umsetzungen von **2** sowie von **3** zu **1** verliefen ebenso glatt in etwa 70 % Ausbeute bei 5 h Erhitzen mit dem Lawesson-Reagens oder mit Phosphorpentasulfid in THF. Schwieriger war es, die symmetrischen Verbindungen **1** und **3** in das unsymmetrische 3-Oxo-5-thion **2** zu überführen, und als einzig zufriedenstellender Weg zu **2** erwies sich die Umsetzung der Hünig-Base mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in THF in Gegenwart von, aber auch ohne DABCO.

Bemerkenswerterweise war **2** das Hauptprodukt, wenn die Hünig-Base in THF ohne DABCO drei Tage mit einem Äquivalent  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  gerührt und dann 5.5 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Zwar ist die Stöchiometrie dieser komplexen Reaktion nicht bekannt, doch vermuten wir, daß ohne DABCO die Hünig-Base sowohl der Reaktionspartner als auch die Base ist, die den gebil-



deten Chlorwasserstoff neutralisiert. Da 14 C-H-Bindungen gebrochen werden, können bis zu 14 mol HCl entstehen, und vorausgesetzt, das Hydrochlorid der Base reagiert nicht mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , liefern 15 mol Hünig-Base 1 mol Produkt. Darauf bezogen beträgt die Ausbeute an **2** 82 %.

Vermutlich ist der erste Schritt bei diesen Umsetzungen die Oxidation einer Isopropylgruppe der Hünig-Base durch  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (oder des reaktiveren Komplexes mit DABCO) unter Bildung des stabilen Imminium-Ions **5**, wie allgemein bei der Oxidation tertiärer Amine.<sup>[8]</sup> In Übereinstimmung damit unterdrücken elektronenziehende Substituenten am Stickstoffatom (wie in *N,N*-Diisopropylacetamid oder *N,N*-Diisopropylcyanamid) die Reaktion mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  sogar unter drastischeren Bedingungen. Die Deprotonierung des Imminium-Ions **5** liefert das Enamin **6**, das mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (oder dessen DABCO-Komplex) das 1,2-Dithiol **7** gibt, welches mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  zum Chlordithioliumsalz **8** reagieren könnte. Der Dithioliumring dieser Verbindung sollte stabil sein, und die gesamte Sequenz könnte sich unter Umwandlung der zweiten Isopropylgruppe wiederholen und so zum Bis-(dithiolium)-Salz **9** führen. Dieses könnte den Tricyclus **10** bilden, das Schlüsselintermediat, das mit Schwefel- oder Sauerstoff-Nucleophilen zu den drei isolierten Produkten reagieren kann.



Die isolierten Verbindungen **1** und **2** sind in siedendem THF in Gegenwart von saurem Amberlitharz IR-120H völlig stabil; die Ketogruppen in **2** und **3** werden demgemäß nicht während der Reaktion oder der Aufarbeitung aus den Thiongruppen gebildet. Unter milderen Bedingungen gelang es uns, einige intermediäre Salze zu isolieren, darunter einen hellgrünen und einen dunkelgrünen Feststoff, bei denen es sich vermutlich um **9** bzw. **10** handelt.

Sehr wahrscheinlich verläuft die Umwandlung der Hünig-Base in die Bis-([1,2]dithiolo)[1,4]thiazine über etwa 15 separate Schritte, die für eine Ausbeute an **1** von 40 % jedes Zwischenprodukt in einer durchschnittlichen Ausbeute von ca. 94 % liefern müssen.

Wir haben gezeigt, daß die Hünig-Base sich leicht in einer Eintopfreaktion in die ersten drei bekannten neuartigen Bis-([1,2]dithiolo)[1,4]thiazine 1–3 überführen läßt. Die hohe Reaktivität von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und dessen DABCO-Komplex ermöglicht äußerst milde Reaktionsbedingungen, die sich auffällig von den sehr drastischen Bedingungen unterscheiden, die gewöhnlich für die Bildung von 1,2-Dithiolo-3-thionen benötigt werden (Erhit-

zen der organischen Substrate mit Schwefel).<sup>[9]</sup> Erstaunlicherweise scheint  $S_2Cl_2$  bisher nicht zur Synthese von 1,2-Dithiolen verwendet worden zu sein.

### Experimentelles

**1:** Zu einer Lösung von *N*-Ethylisopropylamin (1.0 mL, 5.76 mmol) und DABCO (6.44 g, 57.6 mmol) in Dichlorethan (100 mL) bei  $-40^\circ\text{C}$  wurde tropfenweise Dischwefeldichlorid (4.6 mL, 57.6 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde 15 min bei  $-40^\circ\text{C}$  anschließend 3 d bei Raumtemperatur gerührt und danach 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC) gereinigt (Silicagel Merck 60, Petrolether  $\rightarrow$   $CH_2Cl_2$ ). Ausbeute: 0.78 g (40%). Typische Versuchsvorschrift für die Umsetzung von **2** und **3**: Eine Lösung von **2** (0.19 g, 0.59 mmol) oder **3** (0.18 g, 0.59 mmol) und des Lawesson-Reagens (1 g, 2.47 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) wurde 5 h unter Stickstoff unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch MPLC gereinigt. Ausbeute 140 mg (70%); schwarze metallische Nadeln (Petrolether/ $CH_2Cl_2$ ); Schmp. 202–203  $^\circ\text{C}$  (Zersetzung); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 339 (6) [ $M^+$ ], 307 (22) [ $M^+ - S$ ], 274 (9) [ $M^+ - S_2H$ ], 247 (7) [ $M^+ - S_2 - C_2H_5 + 1$ ], 174 (6) [ $M^+ - C_3S_3 - C_2H_5$ ], 160 (7) [ $M^+ - C_3S_3 - NC_2H_5$ ], 126 (8) [ $M^+ - C_3S_4 - NC_2H_5$ ], 112 (23) [ $M^+ - C_2S_3 - NC_2H_5$ ], 100 (38) [ $M^+ - C_3S_3 - NC_2H_5$ ], 76 (52) [ $M^+ - C_3S_3 - NC_2H_5$ ]; HR-MS: ber. 338.8467, gef. 338.8450; IR( $CCl_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2964, 1551, 1314, 1254, 1057, 1000  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.34 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 4.11 (q,  $J$  = 7.4 Hz, 2H,  $CH_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $[D_3]Pyr$ idol):  $\delta$  = 14.12 ( $CH_3$ , DEPT), 44.07 ( $CH_2$ , DEPT), 148.65 und 158.75 (quartäre C), 201.55 (C=S); Elementaranalyse: ber. für  $C_8H_5NS_7$ : C 28.30, H 1.48, N 4.12; gef.: C 28.02, H 1.18, N 3.96.

**2:** Zu einer Lösung von *N*-Ethylisopropylamin (10.4 mL, 60 mmol) in THF (100 mL) bei  $-40^\circ\text{C}$  wurde tropfenweise Dischwefeldichlorid (4.8 mL, 60 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde 15 min bei  $-40^\circ\text{C}$  und anschließend 3 d bei Raumtemperatur gerührt und danach 5.5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographiert (MPLC; Silicagel Merck 60, Petrolether  $\rightarrow$   $CH_2Cl_2$ ). Ausbeute: 1.06 g (82%, bezogen auf 1/15 des Ausgangsamins); rote Nadeln; Schmp. (Petrolether/ $CH_2Cl_2$ ): 179–181  $^\circ\text{C}$  (Zersetzung); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 323 (4) [ $M^+$ ], 291 (100) [ $M^+ - S$ ], 276 (18) [ $M^+ - S - CH_3$ ], 263 (13) [ $M^+ - SCO$ ], 231 (23) [ $M^+ - S_2CO$ ], 198 (9) [ $M^+ - S_3 - C_2H_5$ ], 160 (11) [ $M^+ - C_3S_3 - NC_2H_5$ ], 126 (12) [ $M^+ - C_3S_4O - C_2H_5$ ], 112 (27) [ $M^+ - C_3S_4O - NC_2H_5$ ], 100 (29) [ $M^+ - C_3S_4O - NC_2H_5$ ]; HR-MS: ber. 322.8695, gef. 322.8671; IR( $CCl_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2922, 1660 (C=O), 1633, 1287 (C=S), 1080, 1009  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.33 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 3.96 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H,  $CH_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.42 ( $CH_3$ , DEPT), 42.97 ( $CH_2$ , DEPT), 137.46, 148.10, 148.18 und 155.24 (quartäre C), 182.29 (C=O), 201.81 (C=S); Elementaranalyse: ber. für  $C_8H_5NOS_6$ : C 29.72, H 1.55, N 4.33; gef.: C 29.78, H 1.57, N 4.31.

**3:** Triethylamin (0.42 mL, 3.0 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung von **1** (0.2 g, 0.59 mmol) und Ethylchloroximidoacetat (0.36 g, 2.4 mmol) in wasserfreiem THF (10 mL) bei  $0^\circ\text{C}$  gegeben. Das Gemisch wurde 15 min bei  $0^\circ\text{C}$  und weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend durch Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch MPLC gereinigt (Silicagel Merck 60, Petrolether  $\rightarrow$   $CH_2Cl_2$ /Petrolether, 5/1). Ausbeute: 163 mg (90%). Analog wurde aus Triethylamin (0.21 mL, 1.5 mmol), **2** (0.19 g, 0.59 mmol) und Ethylchloroximidoacetat (0.18 g, 1.2 mmol) die Verbindung **3** erhalten. Ausbeute 172 mg (95%); orangefarbene Kristalle; Schmp. (Petrolether/ $CH_2Cl_2$ ): 191–193  $^\circ\text{C}$  (Zersetzung); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 307 (75) [ $M^+$ ], 292 (25) [ $M^+ - CH_3$ ], 279 (62) [ $M^+ - CO$ ], 251 (32) [ $M^+ - 2CO$ ], 219 (39) [ $M^+ - 2CO - S$ ], 191 (27) [ $M^+ - C_3S_2O$ ], 175 (59) [ $M^+ - C_3S_3$ ], 159 (48) [ $M^+ - C_3S_3O$ ], 126 (45) [ $M^+ - C_2S_4 - C_2H_5$ ], 114 (80) [ $M^+ - C_3S_4 - C_2H_5$ ], 100 (65) [ $M^+ - C_2S_4 - NC_2H_5$ ], 88 (100) [ $M^+ - C_3S_4 - NC_2H_5$ ]; HR-MS: ber. 306.8926, gef. 306.8924; IR( $CCl_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2945, 1676, 1626, 1553, 1145, 1024  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.32 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 3.80 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H,  $CH_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.57 ( $CH_3$ , DEPT), 42.42 ( $CH_2$ , DEPT), 136.83 und 146.57 (quartäre C), 182.16 (C=O); Elementaranalyse: ber. für  $C_8H_5NO_2S_5$ : C 31.27, H 1.63, N 4.56; gef.: C 31.07, H 1.59, N 4.51.

Eingegangen am 19. August 1996 [Z 9462]

**Stichworte:** Amine • Heterocyklen • Schwefel • Thione

[1] J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W.-K. Kwok, M.-H. Whangbo, J. E. Schirber, *Science* **1991**, 252, 1501–1508; M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 355–390; J. Garin, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, 62, 249–304; Y. Misaki, N. Higuchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1340–1343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1222–1225.

[2] T. Jørgensen, T. K. Hansen, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 41–51; W. F. Jager, J. C. de Jong, B. de Lange, N. P. M. Huck, A. Meetsma, B. L. Feringa,

*Angew. Chem.* **1995**, 107, 346–348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 348–350; G. M. Tsvigoulis, J.-M. Lehn, *ibid.* **1995**, 107, 1188–1191 bzw. **1995**, 34, 1119–1122; S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 275–284; S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *ibid.* **1995**, 1, 285–293. [3] M. J. Plater, C. W. Rees, D. G. Roe, T. Torroba, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 293–294; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 769–774. [4] O. A. Rakitin, C. W. Rees, T. Torroba, *Chem. Commun.* **1996**, 427–428. [5] O. A. Rakitin, C. W. Rees, D. J. Williams, T. Torroba, *J. Org. Chem.*, im Druck. [6] D. J. Williams, Imperial College, London, persönliche Mitteilung. [7] F. Bøberg, J. Knoop, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 708, 148–154; R. Huisgen, W. Mack, E. Anneser, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 656–657. Eine neuere Anwendung und wichtige Literaturzitate finden sich in: J. N. Kim, E. K. Ryu, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8283–8284. [8] H. W. Pinnick in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, S. V. Ley), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 221. [9] D. M. McKinnon in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon, Oxford, **1984**, Kap. 4.31; *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Elsevier, Oxford, **1996**, Kap. 3.11.

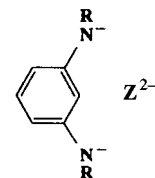
## Ein zweikerniges-Zinn(II)-Amid, ein *meta*-Stannylaminocyclophan, und dessen *ortho*-Stannierungsprodukt, ein dreikerniger Zinn(II)-Cluster\*\*

Holger Braunschweig, Christian Drost, Peter B. Hitchcock, Michael F. Lappert\* und Luc J.-M. Pierssens

Bei der Untersuchung und strukturellen Charakterisierung von Verbindungen des zweiwertigen Zinns spielen Trimethylsilylamidoliganden wie  $Sn(NR_2)_2$  ( $R = SiMe_3$ )<sup>[1]</sup> und  $Sn(NR_2)(2,6\text{-}i\text{-Bu}_2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_2\text{O})$ <sup>[2]</sup> eine entscheidende Rolle. Bereits 1994 haben wir uns mit den Liganden  $1,4\text{-(R}^N)_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$  ( $X^{2-}$ ) und *trans*- $1,4\text{-(R}^N)_2\text{C}_6\text{H}_{10}$  beschäftigt, die die ersten zweikernigen Verbindungen des zweiwertigen Zinns,  $1,4\text{-(R}_2\text{NSnNR)}_2\text{C}_6\text{H}_4$  bzw. *trans*- $1,4\text{-(R}_2\text{NSnNR)}_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ , lieferten.<sup>[3]</sup> Das 1,2-Isomer  $Y^{2-}$  des erstgenannten Bisamidoliganden fand bereits Verwendung als Brückenligand in  $[Mg\{1,2\text{-(R}^N)_2\text{-C}_6\text{H}_4\}(OEt_2)_2]$ <sup>[4]</sup> sowie als Chelatligand in  $M[1,2\text{-(R}^N)_2\text{-C}_6\text{H}_4]$  ( $M = Ge^{[5]}, Sn^{[6]}$ ).

Wir haben uns jetzt mit dem neuen Bisamidoliganden  $Z^{2-}$  beschäftigt, bei dem es sich um das 1,3-Isomer von  $X^{2-}$  und  $Y^{2-}$  handelt ( $R = SiMe_3$ ). Es ist anzunehmen, daß diese Verbindung eine nützliche Rolle in der Koordinationschemie spielen wird. Wir berichten hier 1) über die Synthese eines neuartigen zweikernigen Zinn(II)-Komplexes, des *meta*-Bis(stannylamino)cyclophans **1**, 2) über den dreikernigen Zinn(II)-Cluster **2** (ein schwach gebundenes Dimer im Kristall), bei dem es sich formal um ein *ortho*-Stannierungs-Derivat von **1** handelt, und 3) über die Strukturen von **1** und **2**, sowohl im kristallinen Zustand als auch gelöst in Benzol.

Die Umsetzung des *N,N'*-Dilithio-Derivates von  $Z^{2-}$  mit einer äquimolaren Menge an



[\*] Prof. M. F. Lappert, Dr. H. Braunschweig, Dr. C. Drost, Dr. P. B. Hitchcock, L. J.-M. Pierssens  
The Chemistry Laboratory  
School of Chemistry, Physics and Environmental Science  
University of Sussex  
GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1273/677196  
E-mail: M.F.Lappert@sussex.ac.UK

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Stipendium für H. B.), vom EPSRC (Stipendium für C. D.) und von der Europäischen Union (Stipendium für L. J.-M. P.) gefördert.