

Temperatur einen Anstieg des Acetaldehyd-Anteiles unter den Oxidationsprodukten auf 35 %, vergleichbar in etwa mit der beim Matrixexperiment erzielten Ausbeute.<sup>[21]</sup> Folglich wird **1** auch bei der thermischen Reaktion von Ethylen mit  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  intermediär von Bedeutung sein. Andere Olefine werden thermisch von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  quantitativ zu Carbonylverbindungen oxidiert,<sup>[3]</sup> so daß in diesen Fällen eventuell ein zu **1** analoges Intermediat eine größere Rolle spielt, obwohl natürlich auch andere Mechanismen für die Bildung der Carbonylverbindungen denkbar sind.<sup>[5]</sup>

Mit dieser Arbeit ist es somit erstmals gelungen, ein Intermediat bei einer Olefinoxidation mit  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  zu isolieren, welches auch das Auftreten von Carbonylverbindungen bei diesem Reaktionstyp erklären könnte.

Eingegangen am 8. August 1997 [Z10808]

**Stichwörter:** Chrom • Ethylen • Matrixisolation • Oxygenierungen • Zwischenstufen

- [1] A. L. Etard, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1877**, 84, 127–129.
- [2] G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1855–1868; *ibid.* **1995**, 117, 7139–7156.
- [3] M. A. Etard, H. M. Moissan, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1893**, 116, 434–437; S. J. Cristol, K. R. Eilar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4353–4356; R. A. Stairs, D. G. M. Diaper, A. L. Gatzke, *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 1059–1064; F. Freeman, P. J. Cameran, R. H. Dubois, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3970–3972; F. Freeman, R. H. Dubois, N. J. Yamachika, *Tetrahedron* **1969**, 25, 3441–3446; F. Freeman in *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds* (Hrsg.: W. J. Mijs, C. R. H. I. de Jonge), Plenum, New York, **1986**, Kap. 2, S. 41–118.
- [4] K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3120–3128.
- [5] K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 185–186.
- [6] A. Fiedler, I. Kretschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9941–9952.
- [7] J. P. Jasinski, S. L. Holt, J. H. Wood, L. B. Asprey, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 757–771.
- [8] Die Photolysen wurden mit einer 200-W-Hg-Hochdrucklampe in Kombination mit Interferenzfiltern durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker-IFS-113-V-FT-IR-Spektrometer im Bereich von 4000–400 oder 1000–200  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 1  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.
- [9] R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 77–127.
- [10] M. J. Almond, A. J. Downs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 809–817; H. Khoshkhoo, E. R. Nixon, *Spectrochim. Acta A* **1973**, 29, 603–612.
- [11] Die Synthese von  $^{18}\text{O}_2\text{CrCl}_2$  gelang ausgehend von wasserfreiem  $\text{CrCl}_3$  durch Umsetzung mit  $\text{Na}^{18}\text{OH}$ , Oxidation mit  $\text{Cl}_2$  und Behandlung des resultierenden Chromates mit wasserfreier HCl im Überschuß. Die Anreicherung betrug ca. 70–80 %. IR-Daten von  $\text{Cr}^{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Cr}^{18}\text{O}^{16}\text{OCl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 960 (992) [ $\nu_{\text{as}}(\text{CrO}_2)$ ], 943 (951) [ $\nu_{\text{s}}(\text{CrO}_2)$ ], 502 [ $\nu_{\text{as}}(\text{CrCl}_2)$ ], 461 [ $\nu_{\text{s}}(\text{CrCl}_2)$ ]  $\text{cm}^{-1}$ .
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- [13] C. J. Marsden, L. Hedberg, K. Hedberg, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1115–1118.
- [14] P. Stavropoulos, N. Bryson, M.-T. Youinou, J. A. Osborn, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1807–1811.
- [15] C. O. Della Védova, O. Sala, *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 505–507.
- [16] Die Tatsache, daß einige der berechneten Banden um ca. 100  $\text{cm}^{-1}$  von den experimentell gefundenen abweichen, ist nicht ungewöhnlich für derartige Rechnungen und hat ihre Ursache vermutlich in geringen Abweichungen der berechneten von der realen Struktur: Eine mit B-P-Funktional und SV(P)-Basissätzen (Turbomol [R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169]) berechnete Struktur von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  beschreibt die reale Struktur fast ideal ( $\Delta r < 0.01$  Å,  $\Delta(\text{Winkel}) < 1^\circ$ ), und somit ist diese Funktional/Basissatz-Kombination als geeigneter zur Strukturbestimmung (eine Schwingungsfrequenzberechnung ist nicht möglich) zu erachten als die Kombination B3LYP/LanL2DZ. Die daher als verlässlicher einzustufende B-P/SV(P)-Struktur von **1** differiert wiederum geringfügig ( $\Delta r < 0.05$  Å,  $\Delta(\text{Winkel}) < 4^\circ$ ) von der B3LYP/LanL2DZ-Struktur, die der IR-Spektrenberechnung zugrundeliegt, was sich bei der Berechnung recht drastisch auswirken kann. Entsprechend werden die gleichen Abweichungen von den experimentellen Werten auch in dem mit der Kombination B3LYP/LanL2DZ berechneten IR-Spektrum von Chromylchlorid selbst gefunden. Zur DFT-Struktur- und -Schwingungsfrequenzberechnung für  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  vgl. auch: M. Torrent, P. Gili, M. Duran, M. Solà, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9499–9510. Frequenzunterschiede für die stabilsten *syn*- und *anti*-Konformationen:  $\nu_{\text{s}}(\text{CrCl}_2)$ : 10,  $\nu_{\text{as}}(\text{CrCl}_2)$ : 6,  $\delta(\text{CCO})$ : 18,  $\nu(\text{Cr=O})$ : 20,  $\nu(\text{C=O})$ : 1  $\text{cm}^{-1}$ ; der maximale Unterschied wurde für eine Bande ermittelt, die für *syn*-**1** bei 535, für *anti*-**1** jedoch bei 576  $\text{cm}^{-1}$  liegen soll, die aber von so geringer Intensität ist, daß sie im experimentellen Spektrum nicht beobachtet wird; die berechneten Intensitätsverhältnisse der Banden unterscheiden sich nicht signifikant.
- [17] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3287–3294.
- [18] A. Lifshitz, H. Ben-Hamon, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1782–1787; J. G. Serafin, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6019–6026; F. W. McLafferty, *Science (Washington DC)* **1990**, 247, 925–929.
- [19] R. O. C. Norman, J. M. Coxon, *Principles of Organic Synthesis*, 3. Aufl., Chapman and Hall, London, **1993**, S. 590.
- [20] C. Schmidt, Dissertation, Universität Gießen, **1995**.
- [21] Während beim Matrixexperiment das restliche  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  unumgesetzt bleibt, reagiert freies  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  nach dem Erwärmen des Freon-Gemisches auf Temperaturen, die das Abpumpen der flüchtigen Bestandteile zulassen, vermutlich thermisch weiter, so daß auch die dabei entstehenden Verbindungen Anteil am Produktspektrum haben.

## **S<sub>4</sub>NR (R = Methyl, n-Octyl) als neuer Chelatligand in Titanocenkomplexen und erstmalige Darstellung kleiner Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen S<sub>n</sub>NR (n = 5,6)\*\***

Ralf Steudel,\* Oliver Schumann, Jürgen Buschmann und Peter Luger

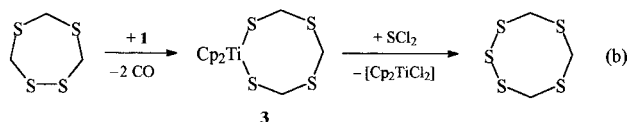
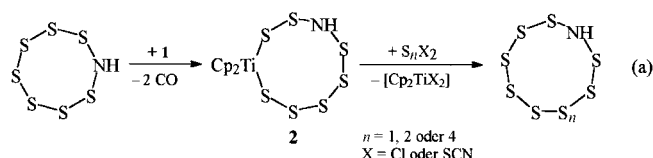
In jüngerer Zeit konnten wir zeigen, daß Titanocendicarbonyl [ $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ] **1** mit S-S-Bindungen einiger Homo- und Heterocyclen unter Einschub der Titanocen-Einheit und Freisetzung der zwei CO-Liganden reagiert.<sup>[1]</sup> Auf diese Weise wurden eine Reihe neuartiger Chelatkomplexe hergestellt, die nützliche Reagentien für die Synthese kettenförmiger

[\*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. O. Schumann  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Sekr. C2  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. +30/3142-6519  
E-mail: steudel@schwefel.chem.tu-berlin.de  
Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger  
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

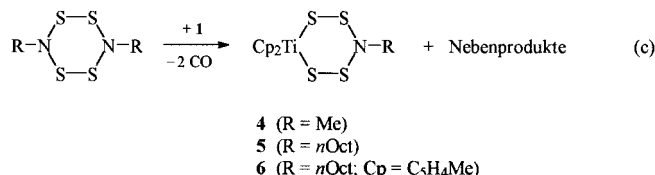
[\*\*] Schwefelverbindungen, 204. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (Sonderforschungsbereich 335). – 203. Mitteilung: K. Hassenberg, R. Steudel, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, im Druck.

ger oder cyclischer Schwefelverbindungen durch Liganden-transfer-Reaktionen sind. Beispiele hierfür sind die Komplexe **2** und **3**, die die Synthese der cyclischen Schwefelimide  $S_8NH$ ,  $S_9NH$  und  $S_{11}NH$ <sup>[2]</sup> sowie des Naturstoffs 1,3,5- $(CH_2)_3S_5$ <sup>[1b]</sup> ermöglichten [Gl. (a), (b)] ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ).

Während Cycloheptaschwefelimid  $S_7NH$  und seine organischen Derivate  $S_7NR$  seit langem bekannt sind,<sup>[3]</sup> waren die sechs- bzw. siebengliedrigen Ringe  $S_5NR$  und  $S_6NR$  bisher unbekannt, obwohl sowohl die entsprechenden Homocyclen  $S_6$  und  $S_7$ <sup>[4]</sup> als auch deren C-Analoga  $CH_2S_5$  und  $CH_2S_6$ <sup>[5]</sup> als reine Verbindungen isoliert worden sind.



Wir zeigen hier, wie man cyclische Penta- und Hexaschwefelimide in sehr guter Ausbeute aus den neuen Chelatkomplexen **4** bzw. **5** durch Ligandentransfer herstellen kann. Der Carbonylkomplex **1** reagiert bei 20 °C in *n*-Hexan mit *N*-Alkyl-substituierten Derivaten des cyclischen Diimids  $HN(\mu-S_2)_2NH$ <sup>[6]</sup> zu Titanocenkomplexen, die jedoch nicht den erwarteten siebengliedrigen, sondern einen sechsgliedrigen Metallacyclus enthalten [Gl. (c),  $nOct = n-Octyl$ ].



Im Gegensatz zum Verhalten von  $S_7NH$  und  $S_7NMe$ <sup>[2]</sup> findet also kein Einschub in die S-S-Bindung statt, sondern eine NR-Einheit wird eliminiert (der Verbleib dieser Gruppe wurde nicht untersucht). Auch bei Verwendung verschiedener Reste *R* (*Me*, *nOct*) und verschiedener Cyclopentadienyl-Liganden ( $C_5H_5$ ,  $C_5H_4Me$ ) wurde in jedem Falle immer nur ein Komplex mit dem bisher nicht bekannten Liganden  $SSN(R)SS$  erhalten (Ausbeuten 25–34%).<sup>[7]</sup> Die Verbindung **4** bildet schwarze, orthorhombische Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 134 °C, **5** und **6** sind dunkelbraune Öle. Alle drei Verbindungen sind mehrere Tage unzersetzt haltbar und in *n*-Hexan, Dichlormethan und Kohlenstoffdisulfid löslich; die braunen Lösungen zersetzen sich bei 20 °C innerhalb einiger Tage.

Der Komplex **4** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.<sup>[8]</sup> Danach liegt der Metallacyclus in einer Sesselkonformation vor (Abb. 1), die der von

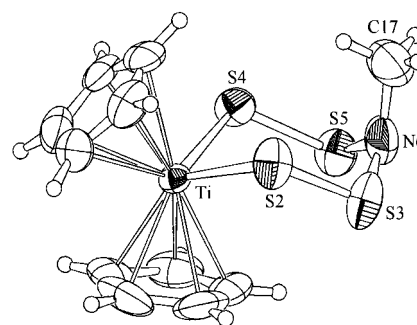
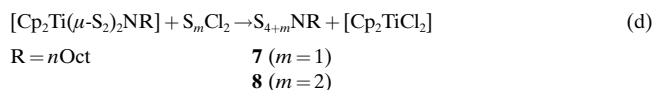


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm], Valenzwinkel [°] und Torsionswinkel [°]: Ti-S2 243.6(3), S2-S3 206.0(4), S3-N6 169.7(14), N6-S5 169.4(13), S5-S4 206.0(5), S4-Ti 244.4(4), N6-C17 146.0(2); S4-Ti-S2 93.99(13), S3-N6-S5 116.9(7), S3-N6-C17 116.0(11), S5-N6-C17 114.4(10); S4-Ti-S2-S3 53.8(2), Ti-S2-S3-N6 – 64.4(5), S2-S3-N6-S5 80.5(7), S3-N6-S5-S4 – 82.6(6), N6-S5-S4-Ti 67.2(5), S5-S4-Ti-S2 – 54.7(2), S4-S5-N6-C17 57.7(11), S2-S3-N6-C17 – 59.1(9).

$[Cp_2TiS_5]$ <sup>[9]</sup> und dem analogen Komplex  $[Cp_2Ti(\mu-S_2)_2AsMe]$ <sup>[10]</sup> entspricht. Die Moleküle **4** besetzen zwar allgemeine Lagen, die Molekülsymmetrie ist jedoch annähernd  $C_s$ . Die geometrischen Parameter zeigen die erwarteten Werte, z. B.  $d(S-S) = 206.0$  pm,  $d(S-N) = 169.4$  und  $169.7$  pm. Die Methylgruppe von **4** befindet sich in axialer Position, die Koordinationssphäre des Stickstoffatoms ist jedoch nur leicht pyramidal; die Summe der Valenzwinkel beträgt 347°. Ähnliche Beobachtungen wurden schon bei einer Reihe von Schwefelimiden gemacht<sup>[11]</sup> und mit einer Hyperkonjugation des nichtbindenden Elektronenpaares am Stickstoff mit den unbesetzten  $\sigma^*$ -Orbitalen der benachbarten S-S-Bindungen erklärt.<sup>[12]</sup> Die  $^1H$ -NMR-Spektren von **4** und **5** zeigen, daß die sechsgliedrigen Ringe bei 23 °C starr sind (zwei Signale für die Cp-Protonen). Daß die Konnektivität von **5** die gleiche ist wie die von **4**, folgt aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum von Verbindung **6** mit  $C_5H_4Me$ -Liganden am Titanatom. In der Region der aromatischen Ringprotonen besteht das Spektrum aus zwei Triplets und einem Pseudoquartett, was bei  $C_s$ -Symmetrie zu erwarten ist; im Falle einer geringeren Symmetrie (Sequenz der Ringatome z. B. TiSNSSS) wären bis zu acht Signale zu erwarten.

Die Komplexe **4–6** reagieren bei 20 °C mit  $SCl_2$  oder  $S_2Cl_2$  in Dichlormethan rasch und quantitativ zu den neuen cyclischen Schwefelimiden **7** und **8** [Gl. (d)].



Die Verbindungen **7** und **8** sind bei 20 °C nicht kristallin, sondern bilden offenbar als Folge der langen Alkylreste blaßgelbe Öle. In den Elektronenstoß-Ionisations (EI)-Massenspektren treten die Molekülionen mit mittlerer Intensität auf; daneben wurden nur Signale von Fragmenten der Typen  $S_n^+$  und  $S_nNR^+$  beobachtet. Der Heterocyclen **7** zersetzt sich bei 20 °C innerhalb einiger Stunden, Verbindung **8** innerhalb eines Tages. Bei –25 °C können beide Verbindungen längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Zersetzungsprodukte sind  $S_8$  und die homologen Verbindungen  $S_nNR$  mit  $n \geq 6$ . Diese können leicht mit Umkehrphasen-HPLC-Analysen<sup>[13]</sup>

(HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) nachgewiesen werden, da ihre Retentionszeiten systematisch mit der Ringgröße anwachsen. Zum Vergleich wurde auch das achtegliedrige  $S_7NnOct$  **9** aus  $S_7NH$  und  $nOctI$  hergestellt.<sup>[14]</sup>

Die reinen Verbindungen  $S_mNnOct$  ( $m = 5-7$ ) ergaben bei der HPLC-Analyse jeweils nur einen Peak. Die drei cyclischen Octyl-substituierten Schwefelimide **7-9** unterscheiden sich sowohl in den Schwingungsspektren als auch in den  $^1H$ -NMR-Spektren deutlich voneinander, so daß sie auch in Mischungen spektroskopisch nachgewiesen werden können. Beispielsweise hängen die chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen der  $n$ -Octylgruppen deutlich von der Ringgröße ab (Tabelle 1).

Tabelle 1.  $^1H$ -NMR-chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) und Signalmultiplizitäten (200 MHz,  $CDCl_3$ , 23 °C) von  $S_mNnOct$  ( $m = 5, 6$  und  $7$ ).

$S_5NnOct$	$S_6NnOct$	$S_7NnOct$	
3.90 t (2 H)	3.20 t (2 H)	3.28 t (2 H)	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>
1.60 q (2 H)	1.70 q (2 H)	1.69 q (2 H)	$\beta$ -CH <sub>2</sub>
1.29 sbr (10 H)	1.30 sbr (10 H)	1.30 sbr (10 H)	$-(CH_2)_5-$
0.89 t (3 H)	0.89 t (3 H)	0.90 t (3 H)	$-CH_3$

Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Reaktionsweisen des Carbonylkomplexes **1** mit Schwefelverbindungen vielfältiger sind als man voraussehen konnte. Dadurch werden neue, unerwartete Titanocenkomplexe zugänglich, die für zahlreiche Ligandentransfer-Reaktionen eingesetzt werden können, wie von mehreren Arbeitskreisen zuerst im klassischen Fall des Titanocenpentasulfids  $[Cp_2TiS_5]$  gezeigt wurde.<sup>[15]</sup>

### Experimentelles

**4:** Unter Schutzgas wurde **1** (304 mg, 1.3 mmol) bei 20 °C in  $n$ -Hexan (50 mL) über einen Zeitraum von 2 h zu  $1,4-S_4(NMe)_2$  (242 mg, 1.3 mmol) in  $n$ -Hexan (30 mL) getropft und dann weitere 15 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das schwarzbraune Filtrat vom Lösemittel befreit. Das resultierende dunkelbraune Rohprodukt wurde mit Säulenchromatographie gereinigt ( $SiO_2$ , *tert*-Butylmethylether/ $n$ -Hexan 1:2). Ausbeute: 134 mg nadelförmige, schwarze Kristalle (30%).  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ , 23 °C):  $\delta = 6.40$  (s, 5 H), 6.21 (s, 5 H), 2.29 (s, 3 H); MS (144 °C, EI): 335 ( $M^+$ , 5%), 242 ( $Cp_2TiS_4^+$ , 98%), 209 ( $Cp_2TiS^+$ , 15%), 178 ( $Cp_2Ti^+$ , 100%); UV-VIS (Methanol):  $\lambda_{max} = 207, 233, 313, 425, 481$  nm (Dioden-Array-Detektor).

**5:** In Analogie zu **4** aus  $[Cp_2Ti(CO)_2]$  (609 mg, 2.6 mmol) in  $n$ -Hexan (80 mL) und  $1,4-S_4(NnOct)_2$  (995 mg, 2.6 mmol) in  $n$ -Hexan (70 mL). Ausbeute: 627 mg dunkelbraunes Öl (43%). Korrekte C,H,N,S-Analyse;  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ , 23 °C):  $\delta = 6.37$  (s, 5 H), 6.22 (s, 5 H), 2.25 (t, 2 H), 1.47 (q, 2 H), 1.25 (brs, 10 H), 0.88 (t, 3 H); UV-VIS (Methanol):  $\lambda_{max} = 210, 233, 314, 428, 490$  nm (Dioden-Array-Detektor).

**6:** In Analogie zu **5** aus  $[(C_5H_5Me)_2Ti(CO)_2]$  (315 mg, 1.2 mmol) in  $n$ -Hexan (50 mL) und  $1,4-S_4(NnOct)_2$  (459 mg, 1.2 mmol) in  $n$ -Hexan (50 mL). Ausbeute: 138 mg dunkelbraunes Öl (25%).  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ , 23 °C):  $\delta = 6.32$  (t, 2 H), 6.25 (t, 2 H), 6.07 (q, 4 H), 2.39 (s, 3 H), 2.39 (t, 2 H), 1.97 (s, 3 H), 1.49 (q, 2 H), 1.25 (brs, 10 H), 0.88 (t, 3 H); UV-VIS (Methanol):  $\lambda_{max} = 212, 240, 310, 432, 484$  nm (Dioden-Array-Detektor).

**7:** Bei 20 °C wurde  $SCl_2$  (0.32 mmol, 10 mL einer 0.032 M Lösung in  $CH_2Cl_2$ ) zu einer Lösung von **5** (137 mg, 0.32 mmol) in Dichlormethan (70 mL) getropft. Nachdem 30 min gerührt wurde, wurde die orangefarbene Reaktionslösung zur Entfernung von  $[Cp_2TiCl_2]$  durch eine 10 cm starke Schicht von  $SiO_2$  gesaugt. Die nun gelbe Lösung wurde vom Lösemittel befreit. Ausbeute: 80 mg **7** (87%).  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ , 23 °C):  $\delta = 3.90$  (t, 2 H), 1.60 (q, 2 H), 1.29 (brs, 10 H), 0.89 (t, 3 H); MS (60 °C, EI): 287

( $M^+$ , 20%), 255 ( $S_4NnOct^+$ , 7%), 223 ( $S_3NnOct^+$ , 15%), 191 ( $S_2NnOct^+$ , 57%), 160 ( $SNnOct^+/S_3^+$ , 11%), 126 ( $NnOct^+$ , 100%); UV-VIS (Methanol):  $\lambda_{max} = 220, 288$  nm (Dioden-Array-Detektor).

**8:** In Analogie zu **7** aus  $S_2Cl_2$  (0.056 mL, 0.7 mmol) und **5** (297 mg, 0.7 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (200 mL). Ausbeute: 204 mg blaßgelbes Öl (91%).  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ , 23 °C):  $\delta = 3.20$  (t, 2 H), 1.70 (t, 2 H), 1.30 (brs, 10 H), 0.89 (t, 3 H); MS (69 °C, EI): 319 ( $M^+$ , 16%), 255 ( $S_4NnOct^+$ , 32%), 191 ( $S_2NnOct^+$ , 13%), 160 ( $SNnOct^+/S_3^+$ , 29%), 126 ( $NnOct^+$ , 100%); UV-VIS (Methanol):  $\lambda_{max} = 212, 294$  nm (Dioden-Array-Detektor).

Eingegangen am 15. September 1997 [Z10923]

**Stichwörter:** Heterocyklen • Schwefel • Stickstoff • Titan

- a) K. Bergemann, M. Kustos, P. Krüger, R. Steudel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1330; b) R. Steudel, M. Kustos, V. Münchow, U. Westphal, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 757.
- R. Steudel, K. Bergemann, J. Buschmann, P. Luger, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2537.
- Übersichtsartikel zu cyclischen S-N-Verbindungen: H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen and Phosphorus*, Academic Press, London, **1980**; T. Chivers in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, S. 793.
- Übersichtsartikel zu Schwefel-Homocyclen: R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 102, 149; R. Laitinen, P. Pekonen, R. J. Suontamo, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 1.
- Übersichtsartikel zu organischen Polysulfiden: R. Steudel, M. Kustos, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: B. King), Wiley, Chichester, **1994**, S. 4009.
- Die Diimide  $1,4-S_4(NR)_2$  mit R = Methyl und  $n$ -Octyl wurden unter Ruggli-Ziegler-Bedingungen in *tert*-Butylmethylether aus  $S_2Cl_2$  und den primären Aminen hergestellt.
- a) Reaktion von **1** mit  $S_4N_4$  ergibt unter anderem  $[Cp_2TiS_3N_2]$ , das einen sechsgliedrigen Metallacyclus der Sequenz TiSSNSN enthält: C. G. Marcellus, R. T. Oakley, W. T. Pennington, A. W. Cordes, *Organometallics* **1986**, 5, 1395; b) Übersichtsartikel zu Übergangsmetallkomplexen mit anorganischen S-N-Liganden: T. Chivers, F. Edelmann, *Polyhedron* **1986**, 5, 1661.
- Kristallstrukturanalyse von **4**: Kristalldimensionen:  $0.67 \times 0.08 \times 0.06$  mm, orthorhombisch, *Fdd2* (Nr. 43),  $Z = 16$ ,  $a = 2654.7(2)$ ,  $b = 2812.6(2)$ ,  $c = 746.1(2)$  pm,  $V = 5570.84 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.599$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ ,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069$  pm,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan,  $T = 291$  K, 1517 gemessene, 1467 kristallographisch unabhängige und davon 892 beobachtete Reflexe, Kriterium:  $I > 2\sigma(I)$ , Absorptionskorrektur ( $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ ) 1.135/1.064, Struktur gelöst mit Direkten Methoden (SHELXS-86), verfeinert gegen  $F^2$  (SHELXL-93) mit anisotropen Temperaturfaktoren für C, N, S und Ti, isotrope für H. 155 verfeinerte Parameter mit  $R = 0.057$ , Reste elektronendichte (max./min) 0.67/-0.50 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407339 angefordert werden.
- E. F. Epstein, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 229.
- R. Steudel, B. Holz, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1269.
- Bei den Strukturen von  $S_7NH$  und  $S_9NH$  findet man Winkelsummen bis zu 357°. Für  $S_7NH$  siehe: H.-J. Hecht, R. Reinhardt, R. Steudel, H. Bradaczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 426, 43;  $S_9NH$ : siehe [1a].
- Y. Drozdova, R. Steudel, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, im Druck.
- Zur HPLC-Analyse von Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen siehe: R. Steudel, D. Rosenbauer, *J. Chromatogr.* **1981**, 216, 399.
- Darstellung analog zur Synthese von  $S_7NMe$ : B. A. Olsen, F. P. Olsen, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1739.
- M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 660; Übersichtsartikel zu Liganden-Transfer-Reaktionen: R. Steudel, M. Kustos, M. Pridöhl, U. Westphal, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1994**, 93/94, 61; R. Steudel in *The Chemistry of Inorganic Ring Systems* (Hrsg.: R. Steudel), Elsevier, Amsterdam **1992**, S. 233.