

Koordinationschemie funktioneller Phosphor-Ylide, IV¹⁾**Kristallstruktur von 2-Methyl-2-(triphenylphosphonio)dithiopropionat und 3,5-Diisopropyliden-1,2,4-trithiolan.
Zum Ablauf der Betain-Trithiolan-Umlagerung**Udo Kunze*^a, Reinhard Merkel^a und Werner Winter^bInstitut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen^a undInstitut für Organische Chemie der Universität Tübingen^b,

Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 8. März 1982

Die Additionsprodukte von Phosphor-Yliden $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}^1\text{R}^2$ (**1**) und Kohlenstoffdisulfid liegen in Abhängigkeit von den Substituenten R^1 , R^2 als Betaine **2**, Dithiocarbonsäuren **3** oder Ylid-Anionen **4** vor. *C,C*-Dialkylsubstituierte Betaine liefern als thermische Folgeprodukte Dialkyliden-1,2,4-trithiolane **6**, die wahrscheinlich durch [3+2]-Cycloaddition des Thioketens **5** und des Betains **2** unter PPh_3 -Eliminierung entstehen. 2-Methyl-2-(triphenylphosphonio)dithiopropionat (**2a**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ ($Z = 4$) mit den Zellparametern $a = 8.724(2)$, $b = 13.839(3)$, $c = 15.873(5)$ Å (Meßtemp. -100°C). Das Molekül liegt in der offenen Betain-Form mit schwacher elektrostatischer Wechselwirkung zwischen P1 und S1 und signifikant gedehnter P1–C2-Bindung (1.880 Å) vor. Das Trithiolan **6a** kristallisiert monoklin (Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, $a = 12.658(4)$, $b = 6.482(1)$, $c = 12.891(1)$ Å, $\beta = 109.01(1)^\circ$) und nimmt eine Halbsessel-Konformation (C_2 -Symmetrie) ein.

Coordination Chemistry of Functional Phosphorus Ylides, IV¹⁾**Crystal Structure of 2-Methyl-2-(triphenylphosphonio)dithiopropionate and****3,5-Diisopropylidene-1,2,4-trithiolane. To the Course of the Betaine-Trithiolane Rearrangement**

The addition products of phosphorus ylides $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}^1\text{R}^2$ (**1**) and carbon disulfide exist as betaines **2**, dithiocarboxylic acids **3**, or ylide anions **4** depending on the substituents R^1 , R^2 . *C,C*-Dialkyl substituted betaines yield dialkylidene-1,2,4-trithiolanes **6** as thermal products which probably result from a [3+2]-cycloaddition of the thioketene **5** and the betaine **2** with PPh_3 elimination. 2-Methyl-2-(triphenylphosphonio)dithiopropionate (**2a**) crystallizes orthorhombically in the space group $P2_12_12_1$ ($Z = 4$) with the cell parameters $a = 8.724(2)$, $b = 13.839(3)$, $c = 15.873(5)$ Å (rec. temp. -100°C). The molecule exists in the open betaine form with weak electrostatic interaction between P1 and S1 and a markedly elongated P1–C2 bond (1.880 Å). The trithiolane **6a** crystallizes in the monoclinic form (space group $C2/c$, $Z = 4$, $a = 12.658(4)$, $b = 6.482(1)$, $c = 12.891(1)$ Å, $\beta = 109.01(1)^\circ$) and occupies a half-chair conformation (C_2 symmetry).

Während über den Mechanismus der Wittig-Reaktion mit Carbonylverbindungen recht genaue Vorstellungen herrschen (vgl. Lit.^{2–5)} und darin zit. Arbeiten), ist über die Thioanalogen sehr wenig bekannt. *Krapcho* et al.⁶⁾ wiesen erstmals darauf hin, daß die

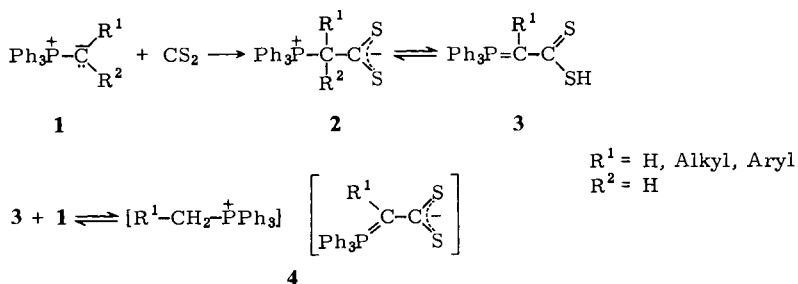
Wittig-Reaktion von Thioketonen zwar nicht generell ausgeschlossen ist⁷⁾, aber die Phosphan-Eliminierung bevorzugt abläuft. Als Hauptgrund für die geringe „Thiophilie“ des Phosphors wird die kleinere Bildungsenthalpie des Triphenylphosphansulfids verantwortlich gemacht.

In Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Komplexchemie ambidenter Chelatliganden mit dreibindigem und fünfbindigem Phosphor interessierten wir uns für das Koordinationsverhalten von funktionellen Phosphor-Yliden, die überwiegend im Arbeitskreis *Bestmann*⁸⁻¹²⁾ durch nucleophile Addition von Alkylidenphosphoranen an Heteroallene dargestellt wurden. Das Reaktionsverhalten von CS₂-Addukten disubstituierter Phosphor-Ylide wurde von *Schaumann* und *Grabley*¹³⁾ untersucht. Uns gelang kürzlich die Synthese der ersten Metallkomplexe des 2-Methyl-2-(triphenylphosphonio)dithiopropionats (**2a**)¹⁴⁾ und der Nachweis der Bildung von 3,5-Diisopropyliden-1,2,4-trithiolan (**6a**)¹⁵⁾ beim Abbau des freien oder koordinierten Betains. In dieser Arbeit berichten wir über die Molekülstruktur von **2a** und den Ablauf der Betain-Tri-thiolan-Umlagerung.

1. Darstellung und Eigenschaften von Ylid-Kohlenstoffdisulfid-Addukten

Durch Umsetzung von Alkylidenphosphoranen **1** mit Kohlenstoffdisulfid erhält man im allgemeinen glatt die entsprechenden Additionsprodukte **2** (Schema 1). Nach *Bestmann*¹⁰⁾ tritt Protonenverschiebung zum Schwefel und Bildung der tautomeren Phosphoranyliden-alkandithiocarbonsäure **3** ein, sofern mindestens ein H-Atom am Ylid-Zentrum vorhanden ist. **3** wird gewöhnlich spontan vom stärker basischen Ausgangsyld **1** deprotoniert und bildet das schwerlösliche Phosphoniumsalz **4**.

Schema 1



Eigene Beobachtungen deuten darauf hin, daß **1**–**4** grundsätzlich miteinander im Gleichgewicht stehen. Im Falle des Benzylidenphosphoran-CS₂-Addukts ist die Bildung von **2** oder **4** vom Lösungsmittel abhängig¹⁶⁾. Elektronegative Substituenten verringern die Basizität des Ylids und stabilisieren die neutralen Formen; daher wird für das Cyanmethylen-Derivat die Struktur **3** angenommen¹⁷⁾.

Bei disubstituierten Phosphor-Yliden bleibt die Reaktion auf der Betain-Stufe **2** stehen; allerdings sind die höheren Dialkylverbindungen und Diarylderivate thermisch sehr instabil¹³⁾. Alle Betaine liefern bei der Zersetzung Schwefel-Heterocyclen, über deren Natur und Bildungsmechanismus bislang unterschiedliche Ansichten vertreten wurden (Schema 2).

Die Strukturbestimmung von **2a** (s. Abschnitt 3) ergibt, daß das Betain in der offenen Form **2A** vorliegt. Obwohl die Dithiocarboxylat-Gruppe in einer Art „endo“-Konformation einwärts gedreht ist, resultiert nur eine schwache elektrostatische Wechselwirkung zwischen Phosphor und Schwefel. Es ist daher unwahrscheinlich, daß in Lösung das cyclische Thiaphosphetan **2B** gebildet wird, zumal das ^{31}P -Resonanzsignal auf vierbindigen Phosphor hinweist^{5,10}. Die Lage des ^{13}C -Signals der CS_2 -Gruppe kann nicht als Kriterium für **2B** angesehen werden¹³, weil die chemische Verschiebung von Thiocarbonylverbindungen sehr stark von sterischen und elektronischen Faktoren abhängt²¹. Bei Wittig-Zwischenstufen von Carbonylderivaten lassen sich dagegen die cyclische Oxaphosphetan-Form und die offene Betain-Form eindeutig unterscheiden und nachweisen³⁻⁵.

Das Ergebnis der Strukturbestimmung bedeutet natürlich nicht, daß die Wittig-Reaktion des Betains **2** ausgeschlossen ist, weil eine cyclische Zwischenstufe nicht unbedingt erforderlich ist⁹. Vielmehr führt die Anwesenheit von Lithium-Salzen oder die Ladungsdelokalisierung zur Stabilisierung der zwitterionischen Formen. Das aus **2** gebildete, energiereiche Thioketen **5** sollte sich spontan mit dem Substrat zum Trithiolan **6** umsetzen.

Bei der Phosphan-Eliminierung II entsteht ein äußerst reaktionsfähiges, dipolares Carbenium-Zwitterion **7**, das durch Cyclisierung mit Thioketen **5** ebenfalls das Trithiolan **6** bilden könnte. Im Unterschied dazu reagieren die CO_2 -Addukte sekundärer und tertiärer Phosphor-Ylide ausschließlich im Sinne einer Wittig-Reaktion zu Acyl-Yliden bzw. Allenen⁸. Für die bevorzugte Phosphan-Eliminierung aus **2** würde auch die extrem lange P-C-Bindung sprechen, die eine „Sollbruchstelle“ im Molekül darstellt. Der Bindungsbruch wird aber im Gegensatz zum komplexgebundenen Betain nicht photochemisch induziert¹.

Die zeitliche Verfolgung der Trithiolan-Bildung im ^{31}P -NMR-Spektrum (in CHCl_3) ergibt, daß innerhalb der Meßgenauigkeit PPh_3 und Ph_3PS zu gleichen Teilen entstehen. Es lassen sich keine weiteren phosphorhaltigen Moleküle nachweisen. Die ^1H -NMR-Spektren (in CDCl_3) sind schlecht reproduzierbar und sehr stark von den Randbedingungen abhängig. In einigen Fällen traten außer den Signalen des Anfangs- und Endprodukts noch weitere Peaks auf, die zunächst auf schwefelreichere Zwischenprodukte (z. B. 1,2,4,5-Tetrathian²²) oder Isomere des Trithiolans²⁰ schließen ließen. Ein Versuch mit gereinigtem, frisch destilliertem CDCl_3 ergab aber keine anderen signifikanten Signale als von **2a** und **6a**, so daß die NMR-spektroskopischen Messungen keine Aussagen über den Mechanismus der Trithiolan-Bildung zulassen.

3. Kristallstruktur des Betains 2a

Durch Kristallisation aus Chloroform/*n*-Hexan wurden dunkelrote, durchsichtige Kristalle von 2-Methyl-2-(triphenylphosphonio)dithiopropionat (**2a**) erhalten. Ein Kristall der Dimensionen $0.25 \times 0.25 \times 0.38 \text{ mm}^3$ zeigte orthorhombische Beugungssymmetrie und für die Raumgruppe $P2_12_12_1$ typische systematische Auslöschungen. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Nonius CAD4, Mo- K_α , Graphitmonochromator) wurden durch exakte Zentrierung von 25 Reflexen und anschließende Ausgleichsrechnung genaue Zellparameter bestimmt. Folgende Werte ergaben sich bei einer Meßtemperatur von $18 \pm 2^\circ\text{C}$: $a = 8.786(1)$, $b = 13.910(2)$ und $c = 15.974(3) \text{ \AA}$. Im Beugungswinkelbereich von $3^\circ < \Theta < 25^\circ$ wurden im Θ/ω -Scan 2343 Reflexe gemessen (variable Scan-Breite $\Delta\omega = 0.9 + 0.35 \tan \Theta$; variable Scan-Geschwindigkeit, jedoch

Maximum 30 s). Nach der üblichen LP-Korrektur und Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe verblieben 1606 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$.

Die Struktur konnte mit direkten Methoden gelöst werden (Teilprogramm MULTAN in dem SDP-Programmsystem von Enraf-Nonius). Die Verfeinerung der P- und S-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren (C isotrop) konvergierte bei $R = 0.09$. Die Molekülgeometrie war hinsichtlich der P-C-, C-C- und C-S-Abstände sehr vernünftig. Eine Ausnahme bildete jedoch der Abstand des Phosphoratoms zu C2 mit 1.87 Å. Bei der Sammlung der Intensitätsdaten hatten wir einen systematischen Abfall von periodisch gemessenen Kontrollreflexen um ca. 11% gefunden. Die gleiche Beobachtung haben wir bei der Strukturbestimmung der Bromtricarboxylnmangan- und -rhenium-Komplexe des Liganden **2a** gemacht¹⁴). Durch Intensitätsmessung bei -100°C konnte ein Intensitätsabfall bei den Metallkomplexen vermieden werden, und die zur Diskussion stehenden P-C-Abstände verringerten sich von 1.99 auf 1.87 bzw. 1.88 Å. Da im Prinzip auch im vorliegenden Liganden **2a** ein Bruch der P-C2-Bindung bei Raumtemperatur-Röntgenbestrahlung erfolgen könnte, haben wir mit einem frischen Kristall der Dimensionen $0.38 \times 0.5 \times 0.61 \text{ mm}^3$ eine erneute Datensammlung bei -100°C durchgeführt. In der oben beschriebenen Weise erhielten wir folgende endgültigen Kristallparameter:

$$\begin{array}{ll} a = 8.724(2) \text{ \AA} & V = 1916.4 \text{ \AA}^3 \\ b = 13.839(3) \text{ \AA} & \rho_{\text{ber}} = 1.236 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \\ c = 15.873(5) \text{ \AA} & \mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.35 \text{ mm}^{-1} \\ & P2_12_12_1, \quad Z = 4 \end{array}$$

Periodisch gemessene Kontrollreflexe zeigten bei dieser Meßtemperatur keine signifikanten Schwankungen. Die Verfeinerung mit 2073 symmetrieunabhängigen Reflexen ($I \geq 2\sigma(I)$) konvergierte bei $R = 0.063$ bzw. $R_w = 0.059$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$), wobei die P- und S-Atome mit anisotropen und die C-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome wurden in den letzten Verfeinerungszyklen nur noch zur Strukturfaktorrechnung herangezogen mit $B = 4.0 \text{ \AA}^2$.

Sämtliche Rechnungen wurden auf PDP11/60-, Telefunken TR440- und Univac 1100/80-Computern mit den Programmsystemen SDP (Enraf-Nonius), SHELX (G. Sheldrick), XANADU (P. Roberts und G. Sheldrick) und PLUTO (S. Motherwell) durchgeführt. Die komplexen Neutral-Atom-Formfaktorkurven haben wir der Literatur²³⁻²⁶) entnommen.

Weitere Einzelheiten (Anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atomkoordinaten und F_o/F_c -Listen) können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50232, des Autors (W. W.) und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1 zeigt perspektivische Ansichten von **2a**-Molekülen. Entsprechend dem Bezifferungsschema in Abb. 1 sind in den Tabellen 1 und 2 die Atomkoordinaten und die wichtigsten Bindungsabstände bzw. -winkel zusammengefaßt.

Die Strukturbestimmung ergibt, daß **2a** in der offenen Betain-Form vorliegt. Der Abstand zwischen P1 und S1 beträgt $3.247(3) \text{ \AA}$ und ist damit um 0.5 \AA kürzer als die Summe der van der Waals-Radien. Dies ist offensichtlich eine Folge der elektrostatischen Anziehung zwischen positiv geladenem Phosphoratom und dem negativ geladenen Dithiocarboxylat-S1-Atom. Betrachtet man die Bindungswinkel am Phosphor (s. Tab. 2), dann erkennt man andeutungsweise den Übergang von der tetraedrischen Phosphonium- zur trigonal-bipyramidalen Phosphoran-Konfiguration mit S1 und C17-Phenyl als „axialen“ Liganden. Innerhalb der Fehlergrenze sind beide S-C-Abstände

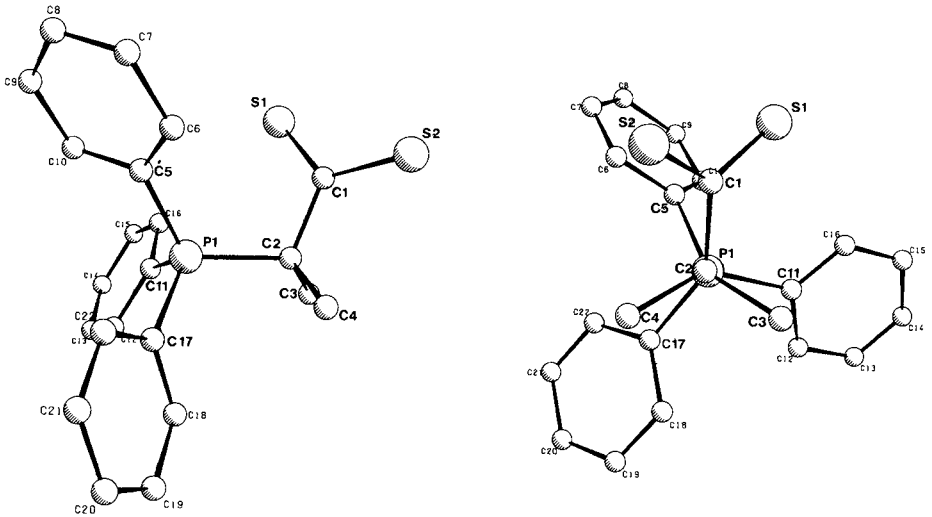


Abb. 1. Perspektivische Ansichten des **2a**-Einzelmoleküls. Die Blickrichtung bei der rechten Bildhälfte ist entlang der C2–P1-Bindung. Die wichtigsten Torsionswinkel betragen: P1–C2–C1–S1 -40.9° , C17–P1–C2–C3 98.9° und C17–P1–C2–C4 -18.8°

Tab. 1. Lage- und Temperaturparameter (C-Atome isotrop, übrige anisotrop) für **2a** mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern

ATOM	X	Y	Z	B(1,1)	ATOM	X	Y	Z	B(4,1)
S1	0.8604(2)	-0.1662(1)	0.2351(1)		C10	0.5375(6)	-0.0621(4)	0.0828(3)	2.35(11)
S2	1.1763(2)	-0.1360(1)	0.1762(1)		C11	0.6317(7)	0.0675(4)	0.2351(3)	2.85(11)
P1	0.7731(2)	0.0423(1)	0.15452(9)		C12	0.5668(7)	0.1602(5)	0.2412(4)	4.10(14)
C1	1.0018(6)	-0.0938(4)	0.2004(3)	2.36(11)	C13	0.4543(9)	0.1786(6)	0.3011(5)	5.45(18)
C2	0.9708(6)	0.0159(4)	0.1955(3)	2.02(10)	C14	0.4084(8)	0.1098(5)	0.3529(4)	4.71(16)
C3	0.9808(7)	0.0555(4)	0.2851(4)	2.98(12)	C15	0.4677(9)	0.0191(6)	0.3503(5)	5.24(17)
C4	1.0887(7)	0.0678(4)	0.1418(4)	3.56(13)	C16	0.5821(8)	-0.0015(5)	0.2892(4)	3.96(14)
C5	0.6953(6)	-0.0484(4)	0.0847(3)	2.07(9)	C17	0.7901(6)	0.1496(4)	0.0901(3)	2.72(11)
C6	0.7901(6)	-0.0963(4)	0.0286(3)	2.44(10)	C18	0.8412(7)	0.2370(4)	0.1268(4)	3.58(13)
C7	0.7257(6)	-0.1592(4)	-0.0295(3)	2.50(10)	C19	0.8669(8)	0.3178(5)	0.0763(4)	3.87(14)
C8	0.5712(6)	-0.1735(4)	-0.0315(4)	2.74(11)	C20	0.8409(8)	0.3128(5)	-0.0074(4)	4.30(15)
C9	0.4770(7)	-0.1253(4)	0.0246(3)	2.72(11)	C21	0.7921(8)	0.2278(5)	-0.0449(4)	4.09(14)
					C22	0.7632(7)	0.1464(4)	0.0041(4)	3.00(11)
	$\beta(1,1)$	$\beta(2,2)$	$\beta(3,3)$	$\beta(1,2)$	$\beta(1,3)$	$\beta(2,3)$			
S1	0.0102(2)	0.00342(7)	0.00392(7)	-0.0026(2)	-0.0001(2)	0.0021(1)			
S2	0.0109(2)	0.00405(8)	0.00407(7)	0.0021(3)	0.0034(2)	-0.0004(1)			
P1	0.0080(2)	0.00267(6)	0.00197(5)	0.0008(2)	-0.0001(2)	-0.0006(1)			

THE FORM OF THE ANISOTROPIC THERMAL PARAMETER IS:

$$\text{EXPE}[-(\beta(1,1)h^2 + \beta(2,2)k^2 + \beta(3,3)l^2 + \beta(1,2)hk + \beta(1,3)hl + \beta(2,3)kl)],$$

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in **2a** mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern (Å bzw. Grad)

Atome	Abstand	Atome	Winkel
S1 – C1	1.682(3)	C2 – P1 – C5	114.9(1)
S2 – C1	1.676(3)	C2 – P1 – C11	114.7(1)
P1 – C2	1.880(3)	C2 – P1 – C17	106.3(1)
P1 – C5	1.807(3)	C5 – P1 – C11	108.1(1)
P1 – C11	1.811(3)	C5 – P1 – C17	104.7(1)
P1 – C17	1.809(3)	C11 – P1 – C17	107.3(1)
C1 – C2	1.526(4)	S1 – C1 – S2	122.2(2)
C2 – C4	1.517(4)	S1 – C1 – C2	118.3(2)
		S2 – C1 – C2	119.4(2)
		P1 – C2 – C1	111.7(2)
		P1 – C2 – C3	107.8(2)
		P1 – C2 – C4	109.6(2)
		C1 – C2 – C3	107.3(2)
		C1 – C2 – C4	112.1(2)
		C3 – C2 – C4	108.4(2)

gleich lang, d. h. die Wechselwirkung von S1 mit P1 reicht nicht aus, um eine Grenzstruktur mit S2 – C1-Doppelbindung und S1 – C1-Einfachbindung zu stabilisieren.

Signifikant gedehnt ist allerdings die P1 – C2-Bindung mit 1.880(3) Å gegenüber den drei P1 – C(Phenyl)-Bindungen mit 1.810 ± 0.003 Å. Bei der Strukturbestimmung mit Raumtemperaturdaten hatten wir innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Bindungsabstand gefunden und ihn auf eine Kristallschädigung durch P1 – C1-Bindungsbruch (wie bei den Mangan- und Rheniumcarbonyl-Komplexen¹⁴⁾) zurückgeführt. Die vorliegenden Daten aus der Tieftemperaturmessung zeigen jedoch, daß diese Vermutung nicht gerechtfertigt war und daß die „Raumtemperatur-Geometrie“ innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit identisch mit der „Tieftemperatur-Geometrie“ ist. In den Mangan- und Rheniumcarbonyl-Komplexen von **2a** findet die Koordination an den beiden Schwefelatomen statt, und die P1 – C2-Abstände betragen ebenfalls 1.87 bzw. 1.88 Å. Wir schließen daraus, daß der lange P1 – C2-Abstand typisch für **2a** ist und vermutlich auf sterischen Ansprüchen des Isopropyl-dithiocarboxylat-Liganden beruht. So sind beispielsweise die $\overset{\oplus}{\text{P}} - \text{C}$ -Bindungen im Tetrakis(*tert*-butyl)phosphonium-Kation auf 1.924(4) Å verlängert²⁷⁾. Ohne sterische Beanspruchung würde man für einen $\overset{\oplus}{\text{P}} - \text{C}(\text{sp}^3)$ -Bindungsabstand ca. 1.84 – 1.85 Å erwarten²⁸⁾.

4. Kristallstruktur des Trithiolans **6a**

Durch Umkristallisieren aus Ethylacetat/Methanol erhaltene, gelbe Einkristalle von 3,5-Diisopropyliden-1,2,4-trithiolan (**6a**) mußten in Lindemann-Kapillaren eingeschmolzen werden, um die rasche Sublimation bei den Buerger-Präzessionsaufnahmen zu verhindern. Aufgrund der Beugungssymmetrie, der systematischen Auslöschungen und der Zellkonstanten kamen die Raumgruppen *Cc* oder *C2/c* mit *Z* = 4 in Frage. Da **6a** eine Halbsessel-Konformation des Trithiolan-Rings mit *C*₂-Symmetrie einnehmen kann, haben wir für die weiteren Strukturrechnungen die zentrosymmetrische Raumgruppe *C2/c* angenommen, die schließlich auch bestätigt werden konnte. Mit einem Kristall der ungefähren Dimensionen 0.1 × 0.1 × 0.2 mm³ wurden

analog **2a** bei Raumtemperatur ($18 \pm 2^\circ\text{C}$) exakte Kristallparameter bestimmt (Cu- K_α , Graphit-monochromator).

$$\begin{array}{ll} a = 12.658(4) \text{ \AA} & \text{Raumgruppe } C2/c, Z = 4 \\ b = 6.482(1) \text{ \AA} & V = 1000.0 \text{ \AA}^3 \\ c = 12.891(1) \text{ \AA} & \rho_{\text{ber}} = 1.357 \text{ g cm}^{-3} \\ \beta = 109.01(1)^\circ & \mu(\text{Cu-}K_\alpha) = 6.05 \text{ mm}^{-1} \end{array}$$

Im Beugungswinkelbereich von $6^\circ < 2\Theta < 140^\circ$ wurden 993 Reflexe im ω/Θ -Scan gemessen, wovon nach der üblichen LP-Korrektur 652 symmetrieeunabhängige Reflexe mit $F \geq 4\sigma(F)$ für die weiteren Rechnungen verwendet wurden. Die Lagen der Schwefelatome konnten einer Patterson-Synthese entnommen werden, und das vollständige Strukturmodell, einschließlich der Wasserstoffatome, wurde mit sukzessiven least-squares-Cyclen und Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.053$ bzw. $R_G = 0.060$ (Einheitsgewichte) mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome und einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor für die Methyl-H-Atome ($U = 0.14 \text{ \AA}^2$, „rigid group“ mit idealer Geometrie und $d_{\text{C-H}} = 1.08 \text{ \AA}$). Die Reflexe 200, 110 und 202 wurden infolge Extinktionseinflüssen ($F_o < F_c$) in den letzten Verfeinerungscyclen nicht mehr berücksichtigt. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte nur noch Restelektronendichten auf den Verbindungslinien zwischen den C- und S-Atomen ($< 0.5 e\text{\AA}^{-3}$). Auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen der Größe und der unregelmäßigen Gestalt des verwendeten Kristalls verzichtet (Rechenprogramme und Datennachweis s. unter Abschnitt 3).

Nach der Bezifferung in Abb. 2 sind in Tab. 3 die Atomkoordinaten aufgelistet; die daraus berechneten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 4 enthalten.

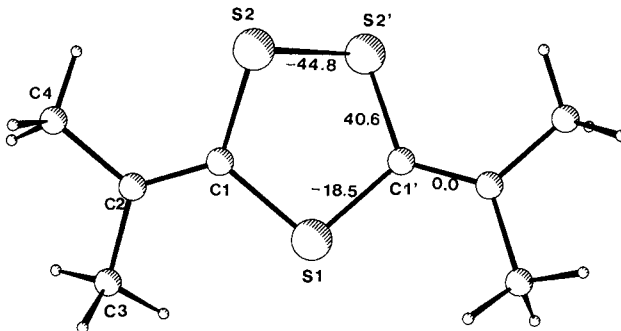


Abb. 2. Einzelmolekül **6a** mit Bezifferung und Torsionswinkeln. Die zweizählige kristallographische Achse verläuft durch S1 und durch die S2-S2'-Bindung

Tab. 3. Lageparameter und Temperaturfaktoren (U_{eq}) der Nichtwasserstoffatome in **6a**; geschätzte Standardabweichungen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2) \cdot 10^3$
S1	0.5	0.1884(3)	0.25	43(1)
S2	0.5807(2)	-0.2382(2)	0.2483(1)	49(1)
C1	0.5724(5)	0.0109(9)	0.1935(5)	38(3)
C2	0.6196(5)	0.0669(9)	0.1180(5)	40(3)
C3	0.6151(6)	0.2841(10)	0.0771(5)	54(4)
C4	0.6832(6)	-0.0835(10)	0.0709(5)	56(4)

Tab. 4. Bindungsabstände und -winkel in **6a** (Å bzw. Grad); geschätzte Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand	Atome	Winkel
S2 – S2'	2.057(3)	S2' – S2 – C1	94.5(3)
S2 – C1	1.752(6)	S2 – C1 – S1	119.3(3)
S1 – C1	1.769(5)	C1 – S1 – C1'	98.9(4)
C1 – C2	1.348(7)	S1 – C1 – C2	122.2(4)
C2 – C3	1.50(1)	S2 – C1 – C2	123.9(4)
C2 – C4	1.51(1)	C1 – C2 – C3	122.2(5)
		C1 – C2 – C4	122.4(5)
		C3 – C2 – C4	115.4(5)

Die zweizählige kristallographische Achse bedingt eine Halbsessel-Konformation des Trithiolan-Rings. Sowohl *Casalone* und *Mugnoli*²⁹⁾ als auch wir³⁰⁾ konnten die bevorzugte C_2 -Symmetrie bei Kristallstrukturbestimmungen analoger Trithiolane nachweisen. In den letztgenannten Fällen wichen die Moleküle in allgemeiner kristallographischer Lage nur geringfügig von der idealen C_2 -Symmetrie ab. *Mellor* und *Nyburg*³¹⁾ haben als bisher einziges Beispiel ein 1,2,4-Trithiolan mit nahezu planarem Fünfring beobachtet. In diesem Fall waren jedoch die zu **6a** analogen C4-Methylgruppen durch $-C(O)-C(CH_3)_2$ -Gruppen (Pivaloylgruppen) ersetzt, und es konnten sich starke intramolekulare S2...O-Wechselwirkungen ausbilden. Normalerweise scheint aber die bevorzugte 1,2,4-Trithiolan-Konformation der Halbsessel zu sein, bei dem die Abstoßung der freien Elektronenpaare an S2 und S2' auf ein Mindestmaß herabgesetzt wird²⁹⁾. Nach den Regeln von *Kitaigorodski*³²⁾ können Moleküle mit C_2 -Symmetrie optimal dicht vor allem in den Raumgruppen $C2/c$, $P2_12_12_1$ und $Pbcn$ gepackt werden. Tatsächlich kristallisiert **6a** in der Raumgruppe $C2/c$ mit einer Packungsanordnung, die zu Molekülschichten parallel zur Netzebene 202 führt ($|F_0| = 235 e!$).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung und der *Friedrich-Naumann-Stiftung* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums (R. M.). Den Herren Dr. *J. C. Wuhrmann* und *D. Hübner* gilt unser Dank für die Durchführung der NMR-Messungen (Bruker WP 80 Multikern-Spektrometer).

Zur Darstellung des Betains **2a** und zur Isolierung des Trithiolans **7a** siehe Lit.¹⁾.

1) III. Mittel.: *U. Kunze* und *R. Merkel*, *J. Organomet. Chem.* **219**, 69 (1981).

2) *M. Schlosser* in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 5 (Herausg. *E. E. Eliel* und *N. L. Allinger*), S. 1, Wiley-Interscience, New York 1970.

3) *M. Schlosser*, *A. Piskala*, *C. Tarchini* und *H. Ba Tuong*, *Chimia* **29**, 341 (1975); *M. Schlosser*, *H. Ba Tuong* und *C. Tarchini*, ebenda **31**, 219 (1977).

4) *H. J. Bestmann*, *Pure Appl. Chem.* **52**, 771 (1980).

5) *E. Vedejs*, *G. P. Meier* und *K. A. J. Snoble*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2823 (1981).

6) *A. P. Krapcho*, *M. P. Silvon* und *S. D. Flanders*, *Tetrahedron Lett.* **43**, 3817 (1974).

7) *U. Schöllkopf*, *Angew. Chem.* **71**, 260 (1959).

8) *H. Salbaum*, Dissertation, Univ. Erlangen 1971; *H. J. Bestmann*, *T. Denzel* und *H. Salbaum*, *Tetrahedron Lett.* **14**, 1275 (1974).

9) *H. Salbaum*, Dissertation, Univ. Erlangen 1971; *H. J. Bestmann* und *H. Salbaum*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **88**, 951 (1979).

- 10) H. J. Bestmann, R. Engler und H. Hartung, *Angew. Chem.* **78**, 1100 (1966); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **5**, 1040 (1966); H. J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung und K. Roth, *Chem. Ber.* **112**, 28 (1979).
- 11) H. J. Bestmann und S. Pfohl, *Angew. Chem.* **81**, 750 (1969); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **8**, 762 (1969).
- 12) S. Trippett und D. M. Walker, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3874.
- 13) F. F. Grabley, Dissertation, Univ. Hamburg 1978; E. Schaumann und F. F. Grabley, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1702.
- 14) U. Kunze, R. Merkel und W. Winter, *Angew. Chem.* **94**, 300 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 290 (1982).
- 15) U. Kunze, R. Merkel und W. Winter, *Angew. Chem.* **94**, 301 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 291 (1982).
- 16) G. Purrello und P. Fiandaca, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 1* **1976**, 692.
- 17) J. J. Pappas und E. Gancher, *J. Org. Chem.* **31**, 3877 (1966).
- 18) H. Staudinger, G. Rathsam und F. Kjelsberg, *Helv. Chim. Acta* **3**, 853 (1920).
- 19) A. Schönberg, E. Frese und K. Brosowski, *Chem. Ber.* **95**, 3077 (1962).
- 20) H. Bühl, U. Timm und H. Meier, *Chem. Ber.* **112**, 3728 (1979).
- 21) G. A. Olah, T. Nakajima und G. K. Surya Prakash, *Angew. Chem.* **92**, 837 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 811 (1980).
- 22) A. J. Kirby, *Tetrahedron* **22**, 3001 (1966); N. W. Alcock und A. J. Kirby, ebenda **22**, 3007 (1966).
- 23) D. T. Cromer und J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Tab. 2.2 B, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 24) D. T. Cromer, in Lit.²³⁾, Tab. 2.3.1.
- 25) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.*, Sect. A **24**, 321 (1968).
- 26) D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- 27) H. Schmidbaur, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Chem. Ber.* **113**, 1612 (1980).
- 28) S. R. Holbrook, D. van der Helm, W. Taylor, R. W. Chesnut, N. N. Durham, M. L. Higgins, T. E. Snider und K. D. Berlin, *Phosphorus* **6**, 7 (1975).
- 29) G. Casalone und A. Mugnoli, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 415.
- 30) W. Winter, H. Bühl und H. Meier, *Z. Naturforsch.*, Teil B **35**, 1015 (1980).
- 31) J. P. Mellor und S. C. Nyburg, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **27**, 1959 (1971).
- 32) A. I. Kitaigorodski, *Molekülkristalle*, S. 32, Akademie-Verlag, Berlin 1979.

[66/82]