

Metallkomplexe mit funktionalisierten Schwefel-Liganden, III^[1]

Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ mit acyclischen und cyclischen Thiosulfonaten: Platin(II)-thiolato-Komplexe mit Sulfenato-Liganden. Kristallstrukturanalyse von (4-Sulfido-1-butansulfenato-*S,S'*)-bis(triphenylphosphan)platin(II) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{S}(\text{O})-[\text{CH}_2]_4-\text{S}^*$

Wolfgang Weigand^{**a}, Gabriele Bosl^a, Christian Robl^a und Walter Amrein^bInstitut für Anorganische Chemie der Universität München^a,
Meiserstraße 1, W-8000 München 2Laboratorium für Organische Chemie der ETH-Zürich, ETH-Zentrum^b,
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich

Eingegangen am 30. November 1991

Key Words: Thiosulfonates / Thiolato complexes / Sulfenato complexes / Platinum complexes

Metal Complexes of Functionalized Sulfur-Containing Ligands, III^[1]. – Reactions of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ with Acyclic and Cyclic Thiosulfonates: Platinum(II)-thiolato Complexes with Sulfenato Ligands. Crystal Structure Determination of (4-Sulfido-1-butansulfenato-*S,S'*)-bis(triphenylphosphane)platinum(II) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{S}(\text{O})-[\text{CH}_2]_4-\text{S}^*$

Oxidative addition of acyclic thiosulfonates $\text{R}'-\text{S}(\text{O})-\text{S}-\text{R}$ (**1a**: $\text{R}' = \text{R} = \text{CH}_3$; **1b**: $\text{R}' = \text{R} = \text{Ph}$; **1c**: $\text{R}' = \text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; **1d**: $\text{R}' = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) to $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ (**4**) leads to the monomeric *trans*-configured complexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{S}(\text{O})\text{R}'](\text{SR})$ (**5a–d**) which lose one PPh_3 ligand in solution and form the dimetallic thiolato-bridged compounds $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}[\text{S}(\text{O})\text{R}'](\mu\text{-SR})]_2$. The cyclic thiosulfonates 1,2-dithiane *S*-oxide (**2**) and 1,4-dihydro-2,3-benzodithiine *S*-oxide (**3**) react

with **4** to yield the monomeric seven-membered chelate $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{S}(\text{O})-[\text{CH}_2]_4-\text{S}$ (**7**) and the dimetallic complex $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\mu\text{-S}]_2$ (**8**), respectively. In **7**, characterized by X-ray diffraction, a tetrahedral distortion of the square planar coordination of the platinum(II) atoms is remarkable; the planes $\text{Pt},\text{P}(1),\text{P}(2)$ and $\text{Pt},\text{S}(1),\text{S}(2)$ form an angle of 16.1° .

Thiosulfinate (Thiosulfinsäure-*S*-ester) $\text{R}'-\text{S}(\text{O})-\text{SR}$ sind Ester der im freien Zustand nicht stabilen Thiosulfinsäuren $\text{R}-\text{S}(\text{O})-\text{SH}$ und können in Extrakten von *Allium sativum* L. (Knoblauch)^[2] nachgewiesen werden. Inzwischen konnten von uns^[1,3] und von Shaver^[4] Anionen der Thiosulfinsäure an Titan(IV) und Ruthenium(II) stabilisiert werden. Besondere Aufmerksamkeit kommt den Thiosulfonaten aufgrund ihres breiten Spektrums an biologischen und pharmakologischen Aktivitäten zu; sie wirken antiinflammatorisch und Thrombozyten-Aggregations-hemmend^[2,5]. Ihre antiinflammatorische Wirkung beruht auf einer Hemmung der 5-Lipoxygenase und der Cyclooxygenase^[6]. Intensiven Studien auf dem Gebiet der Thiosulfonate nach organisch-präparativen Gesichtspunkten^[7] steht eine geringe Beachtung dieser Substanzklasse in der metallorganischen und Koordinations-Chemie gegenüber. Die offenkettigen Thiosulfonate sind relativ unbeständige Substanzen; bei Arenthiosulfonaten wird im Vakuum bei Raumtemperatur eine spontane Disproportionierung in das entsprechende Disulfid $\text{R}'-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ und das Thiosulfonat $\text{R}'-\text{S}(\text{O})_2-\text{S}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ph}, p\text{-Tol}$) beobachtet^[8]. Die Schwefel-Schwefel-Bindungsenergie in den Thiosulfonaten ist ungewöhnlich schwach und etwa um 20 kcal/mol kleiner als in den entsprechenden Disulfiden (Dimethyldisulfid **74**, Methylmethanthiosulfinat **46**, Diphenyldisulfid **55**, Phenyl-benzolthio-

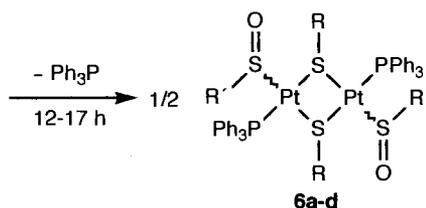
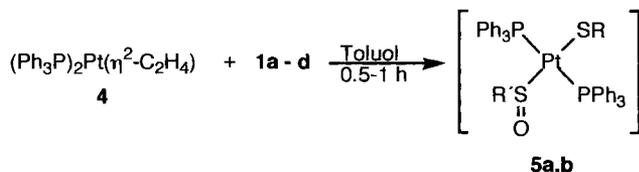
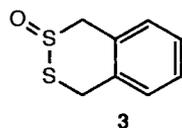
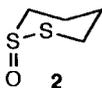
sulfinat 36 kcal/mol)^[9]. Damit sollten Thiosulfonate für Reaktionen prädestiniert sein, die zu einer Spaltung der *S–S*-Bindung führen. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ mit offenkettigen und cyclischen Thiosulfonaten.

A. Präparative und spektroskopische Ergebnisse

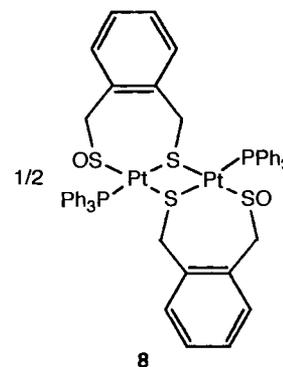
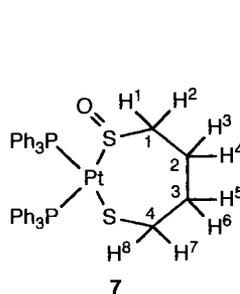
Die acyclischen Thiosulfonate **1a–d** und das cyclische 1,4-Dihydro-2,3-Benzodithiine-*S*-oxid (**3**) erhält man durch Oxidation der entsprechenden Disulfide mit *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA), 1,2-Dithiane-*S*-oxid (**2**) ist durch Oxidation von 1,2-Dithiane mit Wasserstoffperoxid zugänglich^[10,11]. Der Platin(0)-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ (**4**) reagiert bei Raumtemperatur mit den offenkettigen Thiosulfonaten **1a–d** in Toluol augenblicklich zu den monomeren Komplexen **5a–d**, die den Thiolat- und Sulfenat-Liganden enthalten. Am Beispiel der Reaktion von **4** mit Phenyl-benzolthiosulfinat (**1b**) konnte ³¹P-NMR-spektroskopisch eine *trans*-konfigurierte Platin(II)-Spezies nachgewiesen werden; die Isolierung der monomeren Verbindungen gelang nur für **5a, b**. Innerhalb von 12–17 Stunden dimerisieren **5a–d** unter Abspaltung eines Äquivalents Triphenylphosphan vollständig zu den zweikernigen Thiolatoverbrückten Verbindungen **6a–d**. Der Sulfenat-Ligand nimmt die terminale Position ein. Mit Alkyl- und Aryldisul-

fiden reagieren Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen zu monomeren Bisthiolato- und zu dimeren Thiolato-verbrückten Komplexen, jedoch sind längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen nötig^[12]. Im Gegensatz zum Platin-Komplex **4** führt die oxidative Addition von Phenylbenzothiosulfinat an Pd(PPh₃)₄ zum bekannten Thiolato-verbrückten Komplex [Pd(PPh₃)(SPh)(μ-SPh)]₂^[12b]. Das bei der Deoxygenierung der Sulfenat-Funktion freiwerdende Ph₃P=O läßt sich ³¹P-NMR-spektroskopisch (δ = 25.7 in Toluol) nachweisen. Mit der Reaktion von Thiosulfinat mit Platin(0)-Verbindungen fanden wir einen neuartigen Weg zu Sulfenato-Komplexen, in denen Anionen der im freien Zustand instabilen Sulfensäuren R-SOH (R = CH₃, Ph, *p*-CH₃C₆H₄, *p*-ClC₆H₄)^[13] an Platin(II) koordiniert vorliegen. Weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse sind noch recht selten^[14–16].

R-S(=O)-R'	1	5	6	R	R'
	1a-d	a	a	a	Me
	b	b	b	Ph	Ph
	c	c	c	<i>p</i> -H ₃ CC ₆ H ₄	<i>p</i> -H ₃ CC ₆ H ₄
	d	d	d	Ph	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄



Werden nun cyclische Thiosulfinate mit **4** zur Reaktion gebracht, so sollten gezielt Komplexe entstehen, die eine 1,4-Sulfenato-thiolato-Gruppierung enthalten. Bisher sind von dieser Klasse von Liganden, die im freien Zustand nicht zugänglich sind, nur 1,2-Ethansulfenato-thiolato-Spezies bekannt. Diese wurden kürzlich von Lorenz et al. durch partielle Oxidation der 1,2-Ethandithiolato-Komplexe [(OC)₃FeSCHR]₂ erhalten^[17]. Wir synthetisierten durch oxidative Addition von 1,2-Dithian-S-oxid (**2**) an **4** den monomeren cyclischen Platin(II)-Komplex **7** mit dem 1,4-Butansulfenato-thiolato-Liganden. Das bicyclische Thiosulfinat **3** reagiert mit **4** zu der in allen gängigen Lösungsmitteln schwerlöslichen Thiolato-verbrückten Verbindung **8**.



In den IR-Spektren (Exp. Teil) der Komplexe **5–8** sind die νS=O-Banden gegenüber denen der freien Thiosulfinate **1–3** (1065–1090 cm⁻¹) nach kleineren Wellenzahlen (975–1000 cm⁻¹) verschoben; hier muß ein wesentlicher Metall-Schwefel-π-Bindungsanteil angenommen werden. Ähnliche Werte treten bei den bekannten Iridium- (ca. 1010 cm⁻¹)^[14] und Cobalt-Komplexen (ca. 950–990 cm⁻¹)^[15c] und bei den von uns hergestellten Pt(II)-Komplexen [trans-(Ph₃P)₂Pt{S(O)R}(Nphth)] (Nphth = Phthalimid)^[3a,16] auf. Bei den monomeren Verbindungen **5a, b** kann aus dem Bandenmuster der PPh₃-Absorptionen bei ca. 500 cm⁻¹^[18] und aus dem ³¹P-NMR-Spektrum von **5b** auf eine *trans*-Geometrie geschlossen werden. Im *cis*-konfigurierten Komplex **7** erkennt man hingegen wegen der nichtäquivalenten P-Atome ein typisches AB-Spinsystem. Aus dem Vergleich der beiden ¹J(³¹P¹⁹⁵Pt)-Kopplungskonstanten (Exp. Teil) geht hervor, daß der Sulfenat-Ligand einen stärkeren *trans*-Einfluß als die Thiolat-Gruppe ausübt. Die Zuordnung der Protonen und C-Atome im Siebenring von **7** folgt eindeutig aus ¹H-¹H-2D-COSY- und ¹H-¹³C-Korrelations-NMR-Experimenten (Exp. Teil). Ein wesentliches Merkmal des ¹H-¹³C-korrelierten-NMR-Spektrums von **7** ist die unterschiedlich ausgeprägte Diastereotopie der Protonen H¹–H⁸ an den Methylengruppen des Siebenrings; dabei sind die zu den Protonen H¹ und H² gehörigen Signalgruppen am weitesten voneinander getrennt. Auffallend ist die Verschiebung des ¹³C-NMR-Signals von C-2 nach tiefem Feld (δ = 25.9) im Vergleich zum entsprechenden C-Atom im Edukt **2** (δ = 15.1). Dies ist die Folge des fehlenden abschirmenden γ_{SO}-Effekts^[19], der bei cyclischen Sechsring-Thiosulfinat stark ausgeprägt vorliegt.

Wegen des ungünstigen Lösungsverhalten der Komplexe **6a–d** und **8** entfällt die Möglichkeit der NMR-Spektroskopie und damit auch der Aussage über das Auftreten von *cis*-, *trans*-, *syn*- und *anti*-Isomeren. Stattdessen wurden Fast-Atom-Bombardment-Massenspektren (FAB-MS)^[20] in 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix aufgenommen. Die Fragmentierung der dimetallischen Komplexe **6a–c** verlaufen sehr übersichtlich. Das Molekül-Ion tritt bei allen untersuchten Verbindungen auf und zerfällt unter Abspaltung der Sulfenato-Liganden. Das resultierende Thiolato-verbrückte Fragment vom Typ [(Ph₃P)Pt(μ-SR)]₂ (R = Me, Ph, *p*-CH₃C₆H₄) zeichnet sich durch hohe Stabilität aus. Der Zerfall des stabilen Molekül-Ions von **8** führt über die intensitätsschwachen Fragmente [M – C₈H₈OS]⁺ und [M – C₈H₈OS₂]⁺ zum sehr stabilen Ion [(Ph₃P)Pt + H]⁺.

B. Kristallstrukturanalyse von $7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Struktur von **7** im festen Zustand wurde durch eine Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) ermittelt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt, in Tab. 2 die Atomkoordinaten. Bemerkenswert sind die ausgeprägte Wannenförmigkeit und vor allem eine relativ starke tetraedrische Verzerrung in **7**, die für Pt(II)-Komplexe untypisch ist. Der Abstand der Atome P(2)/S(2) voneinander liegt geringfügig über der Summe der beiden van-der-Waals-Radien. Bei einer hypothetisch streng coplanaren Anordnung der P- und S-Atome um das Pt-Atom würde hingegen der P(2)/P(2)-Abstand unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien liegen. Dies erklärt, warum die Ebenen Pt,P(1),P(2) und Pt,S(1),S(2) einen Winkel von 16.1° einschließen. Diese unseres Wissens sehr selten beobachtete Verzerrung bei Pt(II)-Komplexen^[21] wird noch bei einigen Pd(II)N₂S₂- (10.7 – 17°)^[22] und Pd(II)N₄-Komplexen^[23] (25.6°) gefunden. Erwähnenswert ist auch der Unterschied der Bindungslängen von Pt–P(1) [230.5(3) pm] und Pt–P(2) [233.3(2) pm]. Dieser erklärt sich durch den stärkeren *trans*-Einfluß der Sulfenatogruppe, die *trans* zu P(2) koordiniert ist. Der S(1)–C(1)-Abstand [185.1(9) pm] ist etwas länger als der S(2)–C(4)-Abstand [180.4(10) pm], dabei ist der

Tab. 1. Kristallographische Daten von $7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Summenformel C₄₁H₄₀Cl₂OP₂PtS₂, Molmasse 940.8, Kristallabmessungen $0.14 \times 0.24 \times 0.6$ mm, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $Z = 2$, $a = 1163.0(2)$, $b = 1293.0(2)$, $c = 1497.0(2)$ pm; $\alpha = 103.13(1)$, $\beta = 100.14(1)$, $\gamma = 111.70(1)^\circ$; $V = 1951.1 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{quer}} = 1.60$ g/cm³, $\mu = 39.9$ cm⁻¹, Strahlung: Graphit-monochromatisierte Mo-K α , Temperatur 295 K, 2 θ -Bereich: 5 – 50° , Abtastgeschwindigkeit: 1.50 – $14.65^\circ/\text{min}$, Abtastmodus: ω , gemessene Reflexe: 7182, symmetrieunabhängige Reflexe: 6819, davon 5677 mit $|F| > 3\sigma_{|F|}$, $R_{\text{int}} = 0.0249$, Korrekturen: LP-, empirische Extinktions- und numerische Absorptions-Korrektur; Programmsystem: SHELXTL-PLUS, verfeinerte Parameter: 451, Gewichtung: $w = 1/\sigma_{|F|}^2$, H-Atome: geometrisch positioniert, Nicht-H-Atome: anisotrope Temperaturfaktoren, $R = 0.0516$, $R_w = 0.0384$, $R_g = 0.0370$, Extrema der letzten Differenz-Fouriersynthese: $+1.36$ – $-1.19 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

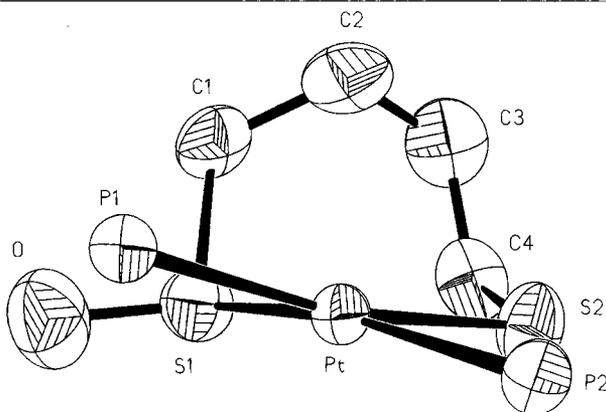


Abb. 1. Molekülstruktur von $7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Phenylgruppen der Triphenylphosphan-Liganden nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Pt–P(1) 230.5(3), Pt–P(2) 233.3(2), Pt–S(1) 233.3(2), Pt–S(2) 233.4(3), O–S(1) 144.8(7), S(1)–C(1) 185.1(9), S(2)–C(4) 180.4(10), C(1)–C(2) 152.9(10), C(2)–C(3) 148.9(18), C(3)–C(4) 153.3(15); P(1)–Pt–P(2) 97.8(1), S(1)–Pt–S(2) 89.0(1), Pt–S(1)–O 114.9(3), Pt–S(1)–C(1) 108.2(3), O–S(1)–C(1) 103.5(4), Pt–S(2)–C(4) 112.2(3)

Winkel Pt–S(1)–C(1) um 4° kleiner als der Winkel Pt–S(2)–C(4). Diese Ergebnisse sind gegensätzlich zu den Befunden, die aus der Kristallstrukturanalyse von $[(\text{OC})_3\text{Fe}]_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}(\text{O})$ resultieren; hier betragen die Abstände S(O)–C und S–C 180.5(4) bzw. 184.4(4) pm^[17a]. Die S=O-Bindungslänge in **7** wurde zu 144.8(7) pm bestimmt und ist mit der im Eisenkomplex^[17a] vergleichbar; sie ist jedoch merklich kürzer als in $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{S}(\text{O})-\text{[CH}_2\text{]}_2-\text{NH}_2)]^{2+}$ [155.2(3) pm]^[15e].

Herrn Professor Dr. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn Professor Dr. H. Wagner, Institut für Pharmazeutische Biologie, München, für wertvolle Diskussionen, Herrn Apotheker Dr. W. Breu für die Bereitstellung von *p*-ClC₆H₄S(O)SC₆H₅ und Herrn Dr. K. Karaghiosoff für die Aufnahme von 2D-NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung. Für ein Liebig-Stipendium ist W. W. dem Fonds der Chemischen Industrie zu besonderem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR: (a): Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer 325, (b): Nicolet ZDX 5. – ¹H- und ¹³C-NMR: (c): Jeol EX 400. – ³¹P-NMR: (d): Jeol GSX 270; (e): δ -Werte, bezogen auf TMS (intern), (f): δ -Werte, bezogen auf 75proz. H₃PO₄ (extern). – FAB-MS: (g): Positive-Ionen-FAB-Massenspektrometrie; die Massenzahlen beziehen sich auf die Isotope ³²S und ¹⁹⁵Pt; die für die Fragment-Ionen berechneten und beobachteten Isotopenmuster stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Verbindungen wurden in wenig Acetonitril oder Dichlormethan gelöst und 1 μl dieser ca. 2proz. Lösungen auf einer Standard-Probenspitze aus rostfreiem Stahl mit 1- μl -Matrix (3-Nitrobenzylalkohol, Fluka) versetzt, das Gemisch wurde nach kurzem Abblasen durch die Vakuumschleuse eingeführt und mit einer VG-LSIMS-Kanone (Cs⁺, 35 kV, 2 μA Strahlstrom) ionisiert. Die Messung des FAB-Massenspektrums erfolgte mit einem VG-ZAB-VSEQ-Spektrometer bei 8 kV Beschleunigungsspannung mit einer Auflösung ($m/\Delta m$) von 2000 in MS1. Die Masseneichung und Auswertung wurde mit der OPUS-Software von FISIONS/VG vorgenommen. – Die Edukte R'–S(O)–S–R^[10a] (**1a**: R' = R = CH₃; **1b**: R' = R = Ph; **1c**: R' = R = *p*-CH₃C₆H₄; **1d**: R' = *p*-ClC₆H₄, R = C₆H₅), 1,2-Dithian-S-oxid^[10c] (**2**), 1,4-Dihydro-2,3-benzodithiin-S-oxid^[10b] (**3**) und (Ph₃P)₂Pt(η^2 -C₂H₄)^[24] (**4**) wurden nach Literaturangaben erhalten.

trans-(Methansulfenato-S)(methanthiolato)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**5a**): Eine Lösung von 300 mg (0.4 mmol) **4** in 10 ml Toluol wird bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 44 mg (0.4 mmol) **1a** in 3 ml Toluol versetzt. Nach etwa 15 min fällt ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, der nach insgesamt 45 min abzentrifugiert wird. Die überstehende orangefarbene Lösung wird verworfen und der gelbe Niederschlag zweimal mit 5 ml Toluol und 10 ml Hexan gewaschen. Das hellgelbe Pulver wird im Hochvak. getrocknet, Ausb. 176 mg (53%), Zers.-P. 212°C . – IR (a) (KBr): $\tilde{\nu} = 979 \text{ cm}^{-1}$ (ssh) (S=O). – ³¹P-NMR (d, f) (CHCl₃): $\delta = 24.95$ [s mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, ¹J(¹⁹⁵Pt³¹P) = 3253 Hz].

C₃₈H₃₆OP₂PtS₂ (829.9) Ber. C 55.00 H 4.37 S 7.73
Gef. C 54.63 H 4.54 S 7.82

trans-(Benzolsulfenato-S)(benzolphiolato)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**5b**): Zu einer Lösung von 150 mg (0.2 mmol) **4** in 10 ml Toluol wird bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 47 mg (0.2 mmol) **1b** in 3 ml Toluol getropft. Die Lösung verfärbt sich

augenblicklich nach Dunkelorange. Nach ca. 30 min entsteht ein intensiv gelber Niederschlag, der abzentrifugiert und wie für **5a** beschrieben weiter verarbeitet wird; zitronengelbes Pulver, Ausb. 93 mg (49%), Schmp. 207–209°C. – IR (b) (KBr): $\tilde{\nu} = 999/987 \text{ cm}^{-1}$ (s) (S=O). – ^{31}P -NMR (d, f) (Toluol): $\delta = 21.16$ [s mit ^{195}Pt -Satelliten, $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P}) = 3198 \text{ Hz}$].

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}_2$ (954.0) Ber. C 60.43 H 4.23 S 6.72
Gef. C 59.63 H 4.39 S 7.13

Herstellung der dimetallischen Pt(II)-Komplexe 6a–d und 8. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV1):* Zu einer Lösung von 0.2–0.4 mmol **4** in 10–15 ml Toluol gibt man tropfenweise die äquivalente Menge Thiosulfat (**1a–d/3**) in 3–5 ml Toluol. Wie für **5a, b** beschrieben, fällt innerhalb von ca. 30 min ein Niederschlag aus, der jedoch 12–15 h gerührt wird. Das Produkt wird abzentrifugiert, und die überstehende Lösung verworfen. Nach zweimaligem Waschen mit Toluol und Hexan wird das Produkt im Hochvak. getrocknet, das in Toluol oder THF unlöslich, in CH_2Cl_2 bzw. CHCl_3 unter rascher Zersetzung löslich ist.

$\{(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}[\text{S}(\text{O})\text{CH}_3][\mu\text{-SCH}_3]\}_2$ (**6a**): 290 mg (0.39 mmol) **4** und 47 mg (0.4 mmol) **1a** werden in 16 ml Toluol 15 h gerührt; hellgelbes Kristallpulver, Ausb. 154 mg (68%). – IR (a) (KBr): $\tilde{\nu} = 977 \text{ cm}^{-1}$ (ssh) (S=O). – MS (g): m/z (%) = 1134 (13) [M^+], 1008 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{H}_3\text{CS}(\text{O})$].

$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_4$ (1135.2) Ber. C 42.33 H 3.73 S 11.30
Gef. C 42.00 H 3.94 S 11.19

$\{(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}[\text{S}(\text{O})\text{Ph}][\mu\text{-SPh}]\}_2$ (**6b**): 150 mg (0.2 mmol) **4** werden mit 47 mg (0.2 mmol) **1b** in 12 ml Toluol 14 h gerührt; goldgelbes Pulver, Ausb. 104 mg (75%), Zers.-P. 192–195°C. – IR (b) (KBr): $\tilde{\nu} = 1000/992 \text{ cm}^{-1}$ (s) (S=O). – MS (g): m/z (%) = 1382 (2) [M^+], 1132 (88) [$\text{M}^+ - 2\text{H}_3\text{C}_6\text{S}(\text{O})$].

$\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_4$ (1383.3) Ber. C 52.10 H 3.65 S 9.27
Gef. C 51.35 H 3.73 S 9.19

$\{(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}[\text{S}(\text{O})-p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4][\mu\text{-S}-p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4]\}_2$ (**6c**): 150 mg (0.2 mmol) **4** werden mit 53 mg (0.2 mmol) **1c** in 12 ml Toluol umgesetzt. Nach 8 h gemäß AAV1 erhält man ein intensiv gelbes Pulver, Ausb. 97 mg (67%), Schmp. 214–216°C. – IR (b) (KBr): $\tilde{\nu} = 996 \text{ cm}^{-1}$ (s) (S=O). – MS (g): m/z (%) = 1438 (4) [M^+], 1299 (3) [$\text{M}^+ - \text{H}_7\text{C}_7\text{S}(\text{O})$], 1160 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{H}_7\text{C}_7\text{S}(\text{O})$].

$\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_4$ (1439.3) Ber. C 53.40 H 4.00 S 8.91
Gef. C 53.14 H 4.09 S 8.53

$\{(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}[\text{S}(\text{O})-p\text{-ClC}_6\text{H}_4][\mu\text{-SPh}]\}_2$ (**6d**): 217 mg (0.29 mmol) **4** werden mit 77 mg (0.29 mmol) **1d** in 18 ml Toluol umgesetzt. Es wird 17 h gerührt. Nach AAV1 erhält man ein goldgelbes Pulver, Ausb. 103 mg (49%), Zers.-P. ab 212°C. – IR (b) (KBr): $\tilde{\nu} = 1010 \text{ cm}^{-1}$ (m), 999 (s) (S=O).

$\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_4$ (1452.5) Ber. C 49.62 H 3.33 S 8.83
Gef. C 49.59 H 3.41 S 8.25

cis-(4-Sulfido-1-butansulfenato-S,S')bis(triphenylphosphan)platin(II) (**7**): Eine Lösung von 824 mg (1.1 mmol) **4** in 10 ml THF wird bei Raumtemp. tropfenweise mit der Lösung von 150 mg (1.1 mmol) **2** in 5 ml THF versetzt. Nach ca. 50 min beginnt ein voluminöser gelber Niederschlag auszufallen, der 3 h später abzentrifugiert, mit je 5 ml THF und Hexan gewaschen und anschließend im Hochvak. getrocknet wird; zitronengelbes Kristallpulver, Ausb. 367 mg (39%), Schmp. 169–171°C. – IR (b) (KBr): $\tilde{\nu} = 977 \text{ cm}^{-1}$ (s) (S=O). – ^1H -NMR (c, e) (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (m_c , 1H, H^1), 1.43 (m_c , 1H, H^5), 1.52 (m_c , 1H, H^6), 1.74 (m_c , 1H, H^3), 2.20 [m_c , 1H, H^2], 2.37 (m_c , 1H, H^4), 2.96 [m_c mit ^{195}Pt -Satelliten, $^3J(^{195}\text{Pt}^1\text{H}) = 42 \text{ Hz}$, 2H, H^7/H^8], 7.09–7.52 (m, 30H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (c, e) (CD_2Cl_2): $\delta = 19.50$ (s, C-4), 25.62 (s, C-2), 29.62 (s, C-3), 54.22 (s,

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von $7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Pt	7368(1)	1836(1)	2594(1)	33(1)
P(1)	7924(2)	294(2)	2176(1)	36(1)
P(2)	9110(2)	3264(2)	2352(1)	38(1)
O	4983(6)	-682(5)	2122(4)	88(4)
S(1)	5381(2)	538(2)	2656(2)	56(1)
S(2)	6937(2)	3400(2)	3312(2)	58(1)
C(1)	5533(9)	538(7)	3908(6)	60(5)
C(2)	6393(10)	1721(8)	4683(6)	70(6)
C(3)	5927(10)	2657(8)	4772(7)	78(6)
C(4)	5634(8)	2948(8)	3845(6)	65(5)
C(5)	7000(7)	-888(6)	1038(5)	40(4)
C(6)	7378(8)	-1782(6)	753(5)	47(4)
C(7)	6728(9)	-2653(7)	-122(6)	61(5)
C(8)	5714(10)	-2637(8)	-725(6)	68(5)
C(9)	5335(8)	-1754(8)	-460(6)	61(5)
C(10)	5972(8)	-877(7)	416(5)	50(4)
C(11)	7788(7)	-393(6)	3125(5)	36(3)
C(12)	7055(8)	-1571(6)	2953(6)	50(4)
C(13)	6994(9)	-2040(7)	3701(6)	58(5)
C(14)	7637(9)	-1310(8)	4619(6)	62(5)
C(15)	8338(8)	-141(7)	4800(5)	52(4)
C(16)	8412(8)	324(7)	4053(5)	47(4)
C(17)	9573(7)	573(6)	2122(5)	38(4)
C(18)	481(8)	539(7)	2832(5)	51(4)
C(19)	1694(8)	689(7)	2705(6)	55(4)
C(20)	2014(9)	892(7)	1907(6)	61(5)
C(21)	1117(8)	911(7)	1201(6)	55(5)
C(22)	9911(8)	749(6)	1297(5)	45(4)
C(23)	9177(8)	2989(6)	1110(5)	39(4)
C(24)	0166(8)	3739(8)	849(6)	60(5)
C(25)	0142(10)	3518(9)	-102(7)	73(6)
C(26)	9155(11)	2597(10)	-796(7)	79(7)
C(27)	8152(10)	1864(8)	-563(6)	70(5)
C(28)	8157(8)	2068(7)	387(6)	52(4)
C(29)	9186(7)	4739(6)	2590(5)	41(4)
C(30)	141(8)	5708(7)	3312(6)	54(4)
C(31)	172(9)	6817(7)	3428(7)	70(5)
C(32)	9231(10)	6936(8)	2834(7)	69(6)
C(33)	8260(9)	6005(8)	2125(6)	65(5)
C(34)	8259(8)	4909(7)	1997(6)	55(4)
C(35)	626(7)	3509(5)	3143(5)	36(3)
C(36)	686(9)	3624(6)	4102(6)	50(4)
C(37)	1794(10)	3820(7)	4748(6)	60(5)
C(38)	2881(9)	3922(7)	4454(7)	63(5)
C(39)	2841(9)	3806(8)	3534(7)	70(5)
C(40)	1747(8)	3597(7)	2865(6)	57(4)
C(41)	3555(12)	6681(9)	1506(10)	127(8)
Cl(1)	4161(5)	5771(3)	1069(4)	233(4)
Cl(2)	3209(5)	6588(4)	2542(3)	219(4)

C-1). – ^{31}P -NMR (d, f) (CDCl_3): $\delta = 21.73/21.33$ [AB-Spinsystem mit ^{195}Pt -Satelliten, $^2J(^{31}\text{P}^{31}\text{P}) = 26.6$, $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P}) = 3201/2281 \text{ Hz}$]. – MS (g): m/z (%) = 1282 (5) [M^+], 1130 (3) [$\text{M}^+ - \text{H}_8\text{C}_8\text{S}(\text{O})$], 1098 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}_8\text{C}_8\text{S}_2(\text{O})$], 457 [$\text{M}^+ - \text{PPh}_3 - 2\text{H}_8\text{C}_8\text{S}_2(\text{O}) + \text{H}$]. – Kristallstrukturanalyse^[25]: Abb. 1, Tab. 1, 2.

$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}_2$ (855.9) Ber. C 56.13 H 4.47 S 7.49
Gef. C 56.34 H 4.66 S 7.53

*Umsetzung von (η^2 -Ethylen)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**4**) mit 1,4-Dihydro-2,3-benzodithiin-S-oxid (**3**) zu **8**:* 224 mg (0.3 mmol) **4** in 10 ml THF werden mit 55 mg (0.3 mmol) **3**, gelöst in 10 ml THF, bei Raumtemp. umgesetzt. Etwa nach 15 min bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der nach insgesamt 1.5 h abzentrifugiert und analog zu **6a–d** weiterverarbeitet wird, Ausb. 98 mg (51%), Schmp. 255.5–256.5°C. – IR (b) (KBr): $\tilde{\nu} = 988 \text{ cm}^{-1}$ (ssh) (S=O).

$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_4$ (1283.3) Ber. C 48.66 H 3.61 S 9.97
Gef. C 48.76 H 4.27 S 9.81

Kristallstrukturbestimmung von $7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[25]: Übersichten einer Lösung von **7** in CH_2Cl_2 mit Hexan ergab hellgelbe Kristalle. Allgemeine Angaben sind in Tab. 1, Atomkoordinaten in Tab. 2 enthalten.

* Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

- ^[1] II. Mitteilung: W. Weigand, G. Bosl, C. Robl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 39–44.
- ^[2] T. Bayer, Dissertation, Univ. München, **1988**; W. Breu, Dissertation, Univ. München, **1991**.
- ^[3] ^[3a] W. Weigand, G. Bosl, D. Proft-Haslauer, W. Breu, H. Wagner in: *Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft*, Bern, **1990**, S. 94. — ^[3b] W. Weigand, G. Bosl, C. Robl, W. Breu, H. Wagner in: *23. GDCh-Hauptversammlung*, München, VCH Verlagsgesellschaft mbH, W-6940 Weinheim, **1991**, S. 140.
- ^[4] A. Shaver, P.-Y. Plouffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7780–7782.
- ^[5] E. Block, S. Ahmad, J. L. Catalfamo, M. K. Jain, R. Aspitz-Castro, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7045–7055; H. Wagner, W. Breu in: „Tagungsbericht Knoblauch, Symposium über die Chemie, Pharmakologie und medizinische Anwendung“, *Dtsch. Apoth. Ztg.* **1989**, *129*, 28. Suppl., 21–23.
- ^[6] H. Wagner, W. Dorsch, T. Bayer, W. Breu, F. Willer, *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, **1990**, *39*, 59–63.
- ^[7] T. Takata, T. Endo in: *The Chemistry of Sulphinic Acids, Esters and their Derivatives* (Hrsg.: S. Patai), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, **1990**, Kap. 18 und dort zitierte Literatur.
- ^[8] D. Barnard, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4675–4676.
- ^[9] E. Block, J. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3921–3929; P. Koch, E. Ciuffarin, A. Fava, *ibid.* **1970**, *92*, 5971–5977.
- ^[10] ^[10a] V. D. Small, J. H. Bailey, C. J. Cavallito, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1710–1713. — ^[10b] G. A. Urove, M. E. Welker, B. E. Eaton, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 105–114. — ^[10c] N. Isenberg, H. F. Herbrandson, *Int. J. Sulfur Chem. A*, **1971**, *1*, 179–189.
- ^[11] E. Juaristi, J. S. Cruz-Sánchez, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3334–3338. Die cyclischen Sechsring-Thiosulfinate liegen in einer Sesselkonformation vor, in der die S=O-Gruppe und das am sulfidischen S-Atom positionierte Lone Pair eine antiperiplanare Stellung einnehmen. Ein stabilisierender stereoelektronischer Effekt $[\text{n}(\text{S}) \rightarrow \sigma^*(\text{S}=\text{O})]$ wird hier angenommen.
- ^[12] ^[12a] W. Beck, K. Schorpp, K. H. Stetter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1971**, *26*, 684–689. — ^[12b] R. Zanella, R. Ros, M. Graziani, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2736–2738.
- ^[13] J. Drabowicz, P. Łyzwa, M. Mikołajczyk in: *The Chemistry Sulphinic Acids and their Derivatives* (Hrsg.: S. Patai), John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK, **1990**, Kap. 5 und dort zitierte Literatur.
- ^[14] T. A. George, D. D. Watkins, Jr., *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 398–402.
- ^[15] ^[15a] B. A. Lange, K. Libson, E. Deutsch, R. C. Elder, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2985–2989. — ^[15b] C. P. Sloan, J. H. Krueger, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1481–1485. — ^[15c] D. L. Herting, C. P. Sloan, A. W. Cabral, J. H. Krueger, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1649–1654. — ^[15d] W. G. Jackson, A. M. Sargeson, P. O. Whimp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 934–935. — ^[15e] I. K. Adzamlı, K. Libson, J. D. Lydon, R. C. Elder, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 303–311. — ^[15f] J. D. Lydon, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3180–3185.
- ^[16] W. Weigand, G. Bosl, *Z. Naturforsch., Teil B*, zur Publikation eingereicht.
- ^[17] ^[17a] J. Messelhäuser, K. U. Gutensohn, I.-P. Lorenz, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 377–388. — ^[17b] A. Kramer, R. Lingnau, I.-P. Lorenz, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1821–1826.
- ^[18] S. H. Mastin, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1003–1005; H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg, H. G. Alt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2791–2802.
- ^[19] S. W. Bass, S. A. Evans Jr., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 710–715.
- ^[20] C. Fenselau, R. J. Cotter, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 501–512; J. M. Miller, *Mass Spectrom. Rev.* **1989**, *9*, 319.
- ^[21] I. Dieter-Wurm, M. Sabat, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 357–359.
- ^[22] O. A. Diachenko, L. O. Atovmian, S. M. Aldoshin, V. A. Kogan, S. G. Kochin, O. A. Osipov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1976**, *9*, 2147; T. Glowiak, T. Ciszewska, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1982**, *38*, 1735–1737; A. S. Antsishkina, M. A. Poraikoshits, A. L. Nivorozhkin, I. S. Vasilchenko, L. E. Nivorozhkin, A. D. Garnovsky, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *180*, 151–152.
- ^[23] D. Bandyopadhyay, P. Bandyopadhyay, A. Chakravorty, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1785–1787.
- ^[24] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1998–1999.
- ^[25] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55993, der Autorennamen und des vollständigen Literaturzititates angefordert werden.

[458/91]

CAS-Registry-Nummern

1a: 13882-12-7 / **1b**: 1208-20-4 / **1c**: 6481-73-8 / **1d**: 26974-31-2 / **2**: 7153-76-6 / **3**: 78347-76-9 / **4**: 12120-15-9 / **5a**: 139705-15-0 / **5b**:

139705-16-1 / **6a**: 139705-17-2 / **6b**: 139705-18-3 / **6c**: 139705-19-4 / **6d**: 139705-20-7 / **7**: 139705-21-8 / **7** · CH_2Cl_2 : 139705-23-0 / **8**: 139705-22-9