

Eigenschaften von Chalkogen–Chalkogen-Bindungen, XVII<sup>[1]</sup>

## Di- und Trisulfane mit sterisch anspruchsvollen Alkyl-Substituenten: Das erste *trans*-Dialkyldisulfan

Martin Ostrowski, Jörg Jeske, Peter G. Jones und Wolf-Walther du Mont\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Eingegangen am 9. Dezember 1992

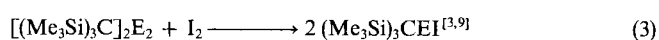
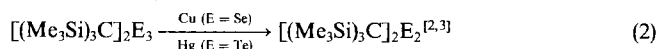
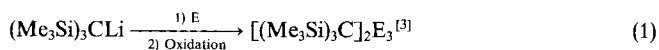
**Key Words:** Disulfanes / Trisulfanes / Bond conformations, S–S

### Properties of Chalcogen–Chalcogen Bonds, XVII<sup>[1]</sup>. – Di- and Trisulfanes with Sterically Congested Alkyl Substituents: The First *trans*-Dialkyldisulfane

Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]trisulfane (**1**) is obtained from tris(trimethylsilyl)methyl lithium and sulfur with subsequent oxidation by oxygen or from tris(trimethylsilyl)methanethiol with sulfur dichloride. The solid trisulfane contains a transoid (helical) C–S–S–S–C backbone without severe distortion from steric strain. Desulfuration of the byproduct bis[tris(trimethylsilyl)methyl]tetrasulfane (**2**) with mercury provides **1**,

but further desulfuration of **1** to bis[tris(trimethylsilyl)methyl]disulfane (**3**) has not been achieved. **3** was isolated after oxidation of lithium tris(trimethylsilyl)methanethiolate with bromine. **3** contains a *trans*-C–S–S–C moiety with an unusually long S–S bond (210–211 pm). The less crowded bis(triphenylmethyl)disulfane (**4**) contains a "normal" C–S–S–C moiety with anticlinal conformation (torsion angle –110°).

Sperrige Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten erlauben kürzlich die Charakterisierung erster Dialkyldiselenane und -tellane mit der ungewöhnlichen antiperiplanaren Anordnung der C–E–E–C-Einheit (E = Se, Te)<sup>[2,3]</sup>. Diese Ditrityldichalkogen-Verbindungen Tsi<sub>2</sub>E<sub>2</sub> [Trityl = Tsi = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C] sind nicht „direkt“ durch Chalkogenierung von Tris(trimethylsilyl)methyl lithium zugänglich, sondern entstehen erst durch Selen- bzw. Tellur-Abspaltung mit Hilfe von Cu bzw. Hg aus den bemerkenswert beständigen Triselenanen und -tellanen Tsi<sub>2</sub>E<sub>3</sub> (E = Se, Te)<sup>[2,3]</sup> [Gl. (1), (2)]. Die Trityl-Verbindungen Tsi<sub>2</sub>E<sub>2</sub> (E = Se, Te) unterscheiden sich bezüglich Bildungsweise und Konformation klar von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)dichalkogen-Verbindungen<sup>[4,5]</sup>. Der Vergleich der sterischen Verhältnisse von Tsi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (aufgeweitete Se–Se-Bindung) mit dem isotyp kristallisierenden Tsi<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (As=As-Bindung)<sup>[6]</sup> und die Existenz von Tsi<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [P=P-Bindung; *d*(P=P) = 201 pm] legen nahe, daß das entsprechende Disulfan Tsi<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, wenn es sich darstellen ließe, nur in der für Dialkyldisulfane ungewöhnlichen antiperiplanaren Konformation<sup>[8]</sup> existieren sollte.



E = Se, Te

Die im Vergleich mit einfachen Dialkyldiselenanen bemerkenswerte Aktivierung der Se–Se-Bindung, zu erkennen an der Spaltung von Tsi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> durch Iod<sup>[9]</sup> [Gl. (3)], läßt auch für Tsi<sub>2</sub>S<sub>2</sub> eine besondere Aktivierung erwarten.

Daher stellten wir Versuche zur Synthese von Tsi<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und des als Vorläufer in Frage kommenden Tsi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> an. Da sich die Erzeugung und Isolierung von Tsi<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (**3**) als sehr schwierig erwies (was offenbar mit der Sperrigkeit der Alkyl-Gruppen an den Schwefel-Atomen zusammenhängt), prüften wir, ob nicht sogar schon das etwas weniger sperrige Bis(triphenylmethyl)disulfan (Ph<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> eine ungewöhnliche antiperiplanare Konformation annimmt, wie sie für das Peroxid (Ph<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bereits durch Glidewell, Sheldrick und Mitarbeiter durch Röntgenstrukturanalyse belegt wurde<sup>[10]</sup>.

### Reaktionen

Die Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyl lithium mit Schwefel<sup>[11,12]</sup> und nachfolgende Oxidation mit Sauerstoff liefern als isolierbare Verbindung bevorzugt Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]trisulfan (**1**). Mit einem Unterschub an Schwefel erhält man lediglich eine geringere Ausbeute an **1**; das Disulfan Tsi<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (**3**) läßt sich nicht isolieren. Mit mehr als 1.5 Äquivalenten Schwefel entstehen merkliche Mengen an Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]tetrasulfan (**2**)<sup>[11]</sup> (<sup>1</sup>H-NMR: **1**: δ = 0.32; **2**: δ = 0.28). Das Nebenprodukt **2** läßt sich mit Quecksilber zum Trisulfan **1** entschweifeln, das auch aus (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CSH<sup>[11,12]</sup> und SCl<sub>2</sub> darstellbar ist. Während das entsprechende Tritellan<sup>[3]</sup> und Triselan<sup>[2,3]</sup> sich zu den entsprechenden *trans*-Dichalkogenanen detellurieren bzw. deseelenieren lassen, war eine weitere Schwefel-Abspaltung aus **1** zu **3** nicht zu realisieren. Auch übliche Disulfan-Synthesen ließen sich nicht einfach auf die Tris(trimethylsilyl)methyl-Verbindung übertragen.

Die Umsetzungen Trisylthiol/Triethylamin/Iod, Trisylthiol/Methyl lithium/Iod, Silber(I)-trisylthiolat/Iod (Radi-



polysulfanen und Halogen(trityl)sulfanen wurden erst in jüngster Zeit Strukturuntersuchungen durchgeführt<sup>[14,20,21]</sup>. Aus UV/Vis-Spektren der Reihe  $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{S}_x$  waren keine besonderen Anomalien zu erwarten; der Befund, daß  $\text{Ph}_3\text{CSH}$  mit Iod in Ethanol nicht glatt zum Disulfan reagiert, ließ auf eine gewisse sterische Hemmung dieser Reaktion schließen<sup>[22]</sup>. Interessanterweise erwies sich  $\text{Ph}_3\text{CSI}$  als verhältnismäßig beständiges Iodsulfan<sup>[21]</sup>. Die Strukturuntersuchung an **4** läßt Winkelaufweitungen ( $\text{C}-\text{S}-\text{S} = 109.1$  und  $112.6^\circ$ ; Torsionswinkel  $\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C} = 110.3^\circ$ ) erkennen; **4** ist von den Konformationen her aber ein ganz „normales“ Disulfan (Abb. 3). Seine  $\text{Ph}_3\text{CS}$ -Gruppe zeigt wenig Unterschiede zu der entsprechenden Einheit in  $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{S}_6$ ,  $\text{Ph}_3\text{CSSCl}$  oder  $\text{Ph}_3\text{CSI}$ .

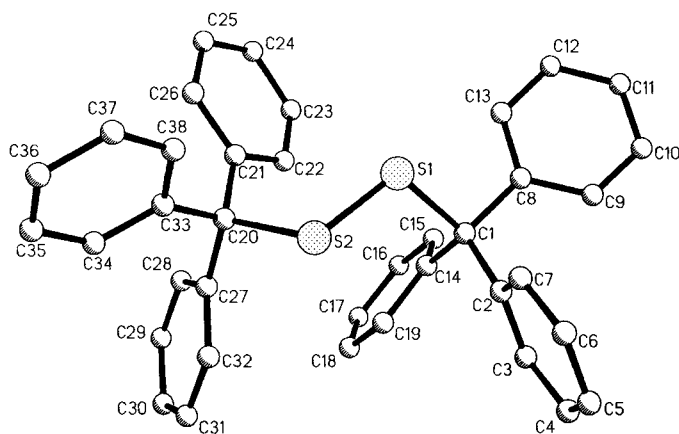


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall (ohne H-Atome); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$ : S1–S2 201.2(1), S1–C1 191.0(3), S2–C20 195.2(3); S2–S1–C1 109.1(1), S1–S2–C20 112.6(1)

Tab. 1. Bindungsabstände, Bindungs- und Torsionswinkel ausgewählter sperriger Alkylsulfane

	$d(\text{S}-\text{S})$ [pm]	$d(\text{S}-\text{C})$ [pm]	$d(\text{S}-\text{Hal})$ [pm]	Winkel $[\circ]$
$\text{Ph}_3\text{CS}_6\text{CPh}_3$ <sup>[a]</sup>	202.4–207.0	191.2,	–	108.5 (C1–S–S), 110.0 (C2–S–S), –104.0 (C1–S–S–S), –93.6 (C2–S–S–S)
Mittelwert:	204.8			
<b>4</b> <sup>[b]</sup>	201.2	191.0, 195.2	–	–110.3 (C–S–S–C), 109.1 (C1–S–S), 112.6 (C20–S–S) 99.2 (C–S–S–C), 111.5 (C–S–S)
$\text{Ph}_3\text{CSSCl}$ <sup>[c]</sup>	197.5	191.2	207.3	
$\text{Ph}_3\text{CSI}$ <sup>[d]</sup>	–	188.8	240.6	105.5 (C1–S–I)
$\text{Ph}_3\text{CSCl}$ <sup>[e]</sup>	–	185.4	201.8	105.2 (C–S–Cl)
$\text{ClSSCl}$ <sup>[e]</sup>	193.1		205.7	84.8 (Cl–S–S–Cl)
Molekül 1:	211.0	184.4	–	180 (C1–S1–S1'–C1'), 105.7 (C1–S1–S1')
Molekül 2:	210.6	184.8	–	180 (C11–S2–S2'–C11'), 105.7 (C11–S2–S2')
<b>1</b> <sup>[b]</sup>	206.6, 205.7	185.9, 185.3	–	104.6 (C1–S1–S3–S2), 93.2 (C11–S2–S3–S1), 112.0 (C1–S1–S3), 111.1 (C11–S2–S3)

<sup>[a]</sup> Lit.<sup>[20]</sup>. – <sup>[b]</sup> Diese Arbeit. – <sup>[c]</sup> Lit.<sup>[14]</sup>. – <sup>[d]</sup> Lit.<sup>[21]</sup>. – <sup>[e]</sup> Lit.<sup>[19]</sup>.

Der Abstand der S-Atome in **4** ist etwas kürzer als der Durchschnittsbetrag „normaler“ S–S-Bindungen [wie in  $\text{S}_8$  oder z. B.  $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{S}_6$ <sup>[20]</sup>]. Von **4** zu  $\text{Ph}_3\text{CSSCl}$ <sup>[14]</sup> findet man eine weitere Verkürzung der S–S-Bindung um ca. 4 pm (elektronenziehender Effekt von Cl, noch ausgeprägter in  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ; Tab. 1). Ähnlich verkürzt wie in **4** sind die beiden endständigen S–S-Bindungen in  $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{S}_6$  (mit entsprechender Alternanz der übrigen S–S-Abstände)<sup>[20]</sup>; die Triphenylmethyl-Gruppe verhält sich offenbar als eher schwach elektronenziehender Alkyl-Substituent an S–S-Bindungen; für das Erzwingen ungewöhnlicher Konformationen an S–S-Bindungen ist die  $\text{Ph}_3\text{C}$ -Gruppe sterisch zu wenig anspruchsvoll.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Prof. R. Steudel (Berlin) und Prof. D. N. Harpp (Montreal) danken wir für die Mitteilung unveröffentlichter Forschungsergebnisse.

## Experimenteller Teil

**Allgemeines:** Die Versuche wurden zwecks Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter  $\text{N}_2$  durchgeführt; Lösungsmittel und Geräte wurden entsprechend behandelt. –  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker AC 200 und AM 200. – MS: Finnigan MAT 8430 und 4515. – PE: Petrolether (Siedebereich 40–60°C).

**Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methylsulfan mit Methylolithium und Brom:** Zu einer Lösung von 1.60 g (6.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methylsulfan in 10 ml PE werden bei 0°C 4 ml einer 1.6 M Methylolithium-Lösung in Ether gegeben. Nach 1 h bei 0°C werden bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam 0.56 g (3.50 mmol) Brom, gelöst in 10 ml PE zugetropft. Nach 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$  wird weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Feststoffe entfernt. Die Reaktionslösung wird langsam durch einen schwachen  $\text{N}_2$ -Strom eingengt. Es verbleibt ein braun-gelbes Öl mit wenig Feststoff, darunter einige Einkristalle. Ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Rückstands zeigt ein Signal bei  $\delta = 0.36$  (s, 44% des Gesamtintegrals), das Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]disulfan (**3**) zugeordnet werden kann. Weitere Signale:  $\delta = 0.24$  und 1.96 (16%, TsiSMe), 0.17 und 0.89 (6%, TsiSH), 0.13 und  $-0.85$  (3%, TsiH); zusätzliche Signale:  $\delta = 0.31$  (5%), 0.28 (11%), 0.19 (8%), 0.11 (7%). – GC-MS (EI, 70 eV): Fraktionen mit den Massenzahlen  $m/z = 232$  [ $\text{M}^+$ ] von TsiH, 264 [ $\text{M}^+$ ] von TsiSH, 278 [ $\text{M}^+$ ] von TsiSMe. – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 526 (18) [ $\text{M}^+$  von **3**], 511 (2) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 263 (50) [TsiS<sup>+</sup>], 233 (3) [( $\text{Me}_7\text{Si}_3$ )CS<sup>+</sup>], 201 (4) [( $\text{Me}_7\text{Si}_3$ )C<sup>+</sup>], 175 (62) [( $\text{Me}_5\text{Si}_3$ )C<sup>+</sup>], 163 (38) [ $\text{Me}_3\text{SiOHSiMe}_3^+$ ], 147 (22) [ $\text{Me}_3\text{SiOsiMe}_2^+$ ], 85 (20) [ $\text{Me}_3\text{SiC}^+$ ], 73 (100) [ $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ]. – Alle gefundenen Isotopenverteilungen der Molekülionen  $\text{M}^+$  stimmen mit den berechneten Isotopenverteilungen überein.

**Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]trisulfan (**1**) aus Tris(trimethylsilyl)methan:** Zu einer Lösung aus 50 ml THF und 40 ml einer 1.6 M Methylolithium-Lösung in Ether (64.0 mmol) wird eine Lösung von 11.2 g (48.7 mmol) Tris(trimethylsilyl)methan in 50 ml THF langsam getropft und 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 3.00 g (93.8 mmol) Schwefel zur Lösung gegeben, und es wird 2 h gerührt. Zur Oxidation wird 4 h ein mäßiger  $\text{O}_2$ -Strom durch das Reaktionsgemisch geleitet. THF wird unter reduziertem Druck entfernt. Zur Entschwefelung von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]tetrasulfan (**2**) wird das Rohprodukt in 50 ml Dioxan gelöst und mit 3 g Hg 3 d bei 80–90°C gerührt. Nach Entfernen der Feststoffe wird Dioxan unter reduziertem Druck entfernt. Waschen mit wenig Ethanol liefert **1** [5.70 g (45%)] als hellgelben Feststoff.

**1 aus Tris(trimethylsilyl)methylsulfan:** Zu 1.5 g (5.7 mmol) Tris(trimethylsilyl)methylsulfan<sup>[11,12]</sup> in 50 ml PE werden 0.4 g (3.8 mmol) Schwefeldichlorid in 10 ml PE in einem N<sub>2</sub>-Strom bei 0°C

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **3**

	x	y	z	U(eq)
S(1)	5203.5(5)	9207.8(4)	4901.6(3)	23.9(1)
S(2)	131.6(5)	10356.5(4)	9270.9(3)	23.1(1)
Si(1)	2709.6(5)	7819.1(4)	6056.4(3)	22.0(1)
Si(2)	5881.6(6)	6782.0(4)	5864.7(4)	25.1(1)
Si(3)	5518.0(5)	8317.6(4)	7091.2(3)	23.3(1)
Si(4)	-42.6(5)	12459.6(4)	7675.7(3)	22.0(1)
Si(5)	-697.0(5)	12658.2(4)	9627.5(3)	22.6(1)
Si(6)	2564.8(5)	12053.6(4)	9166.1(3)	20.0(1)
C(1)	4787(2)	8039.5(13)	6026.9(11)	17.6(3)
C(2)	2128(2)	7217(2)	5164(2)	38.6(5)
C(3)	2111(2)	6783(2)	7223.0(14)	31.8(4)
C(4)	1614(2)	9192(2)	5805.5(15)	33.5(4)
C(5)	7890(2)	6830(2)	6101(2)	45.3(5)
C(6)	5191(2)	5326(2)	6644(2)	36.3(4)
C(7)	5783(3)	6835(2)	4636.7(15)	39.4(5)
C(8)	7318(2)	9076(2)	6877.3(15)	36.3(5)
C(9)	5749(2)	6911(2)	8122.8(13)	34.0(4)
C(10)	4217(2)	9236(2)	7474.8(13)	33.7(4)
C(11)	505(2)	11921.6(13)	8978.1(11)	17.8(3)
C(12)	787(3)	13900(2)	6990.5(14)	37.6(5)
C(13)	-2082(2)	12603(2)	7506.1(15)	39.4(5)
C(14)	563(2)	11415(2)	7115.8(13)	29.7(4)
C(15)	-847(2)	14278(2)	8962(2)	37.1(5)
C(16)	75(2)	12469(2)	10800.0(13)	31.7(4)
C(17)	-2605(2)	12090(2)	9842.8(15)	33.5(4)
C(18)	3696(2)	11688(2)	8298.9(15)	35.1(4)
C(19)	3049(2)	13569(2)	9058.5(15)	32.9(4)
C(20)	3230(2)	11035(2)	10332.1(13)	28.4(4)

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^5$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2$ ) von **1**

	x	y	z	U(eq)
S(1)	51029(6)	20265(4)	29810(4)	265(2)
S(2)	85054(6)	5562(4)	17169(4)	257(2)
S(3)	61332(6)	10076(4)	18651(4)	296(2)
Si(1)	28034(7)	38803(4)	36394(4)	258(2)
Si(2)	37651(7)	34211(4)	14583(4)	242(2)
Si(3)	61612(7)	40420(5)	25493(4)	268(2)
Si(4)	81310(7)	-5500(5)	36239(4)	244(2)
Si(5)	112936(6)	-7591(4)	21570(4)	239(2)
Si(6)	86749(6)	-17692(4)	16790(4)	227(2)
C(1)	44970(22)	33769(14)	26038(14)	216(7)
C(2)	22792(31)	53277(17)	37309(18)	420(9)
C(3)	32845(29)	34036(19)	47797(15)	365(9)
C(4)	10305(26)	34295(21)	35523(17)	404(9)
C(5)	23826(29)	46946(18)	13493(17)	393(9)
C(6)	53666(28)	32762(20)	4054(15)	372(9)
C(7)	27351(26)	23792(18)	13558(16)	333(8)
C(8)	65487(29)	42321(21)	37307(18)	432(10)
C(9)	57225(31)	53482(18)	20225(21)	472(11)
C(10)	80301(25)	32805(19)	18529(17)	368(9)
C(11)	90815(22)	-6605(14)	23299(13)	196(6)
C(12)	80174(28)	7404(17)	41560(16)	345(8)
C(13)	92541(28)	-15491(18)	43028(16)	350(9)
C(14)	61150(25)	-7623(18)	38333(16)	329(8)
C(15)	121367(27)	-3589(18)	9728(16)	348(8)
C(16)	123799(26)	-21096(17)	23231(18)	362(9)
C(17)	117473(29)	1147(19)	29846(17)	365(9)
C(18)	100221(27)	-20987(19)	5231(16)	355(8)
C(19)	88712(27)	-29775(16)	23696(17)	335(8)
C(20)	66856(25)	-14864(18)	14121(17)	326(8)

getropft, und es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird zur Trockne eingengt, der Rückstand in 20 ml Dioxan aufgenommen und 3 d mit 1 g Hg bei 80–90°C gerührt. Nach den Feststoffen wird das Lösungsmittel entfernt. Kristallisation aus *n*-Hexan bei -25°C liefert hellgelbes **1** [0.7 g (45%)]; Schmp. 185°C. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.32 (s). — <sup>13</sup>C-NMR (50.24 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.18 (SiCH<sub>3</sub>), 21.87 (SCSi<sub>3</sub>). — MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 558 (4) [M<sup>+</sup>], 543 (1) [M<sup>+</sup> - Me], 368 (1) [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CSSiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>], 295 (1) [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CSS<sup>+</sup>], 263 (41) [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CS<sup>+</sup>], 233 (1) [(Me<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>)CS<sup>+</sup>], 201 (3) [(Me<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>)C<sup>+</sup>], 190 (9) [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sup>+</sup>], 175 (55) [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CS<sup>+</sup>], 163 (32) [Me<sub>3</sub>SiOHSiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>], 147 (10) [Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>], 85 (6) [Me<sub>3</sub>SiC<sup>+</sup>], 73 (100) [Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>]. — C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>S<sub>3</sub>Si<sub>6</sub> (559.2): ber. C 42.95, H 9.73; gef. C 43.18, H 9.36.

**Bis(triphenylmethyl)disulfan (4):** Darstellung nach Lit.<sup>[13]</sup> liefert **4** als hellgelbe Kristalle aus *n*-Hexan/Dichlormethan mit 80% Ausbeute; Schmp. 156°C. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.06–7.28 (m). — <sup>13</sup>C-NMR (50.24 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 73.53 (C<sub>quart.</sub>), 127.02 (C-*p*), 127.54 (C-*o*), 130.65 (C-*m*), 143.92 (C-*i*). — C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>S<sub>2</sub> (559.3): ber. C 82.87, H 5.49, S 11.64; gef. C 82.46, H 5.62, S 11.91.

**Röntgenstrukturanalyse von 3:** Geschnittenes gelbes Plättchen: 0.8 × 0.6 × 0.4 mm; triklin; P $\bar{1}$ ; Z = 2 (die asymmetrische Einheit besteht aus zwei halben Molekülen); *a* = 910.1(2), *b* = 1231.9(2), *c* = 1542.8(2) pm;  $\alpha$  = 68.28(1),  $\beta$  = 90.06(2),  $\gamma$  = 89.00(2)°; *V* = 1.6066(8) nm<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.090 g/cm<sup>3</sup>; *T* = -130°C, Vierkreisdiffrak-

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^5$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2$ ) von **4**

	x	y	z	U(eq)
S(1)	37403(5)	65484(7)	22639(4)	287(3)
S(2)	23201(6)	70201(7)	20809(5)	317(3)
C(1)	41507(20)	59148(25)	33008(17)	262(10)
C(2)	40833(20)	67785(26)	39302(17)	265(11)
C(3)	39508(20)	64562(29)	46712(17)	320(11)
C(4)	40009(21)	72116(31)	52809(18)	365(12)
C(5)	41797(22)	83164(30)	51650(19)	389(13)
C(6)	43234(22)	86477(28)	44347(19)	378(13)
C(7)	42808(21)	78931(27)	38321(18)	316(11)
C(8)	52468(21)	56698(24)	33401(17)	269(10)
C(9)	59678(21)	58684(24)	40320(18)	291(11)
C(10)	69467(22)	55962(27)	40859(20)	347(12)
C(11)	72317(23)	51403(28)	34519(20)	381(13)
C(12)	65362(23)	49444(29)	27533(20)	409(13)
C(13)	55494(22)	51968(27)	27012(18)	350(12)
C(14)	35404(22)	48819(26)	33542(17)	284(11)
C(15)	39019(23)	38216(27)	32913(18)	361(12)
C(16)	33055(26)	29024(30)	33052(20)	484(14)
C(17)	23549(27)	30295(32)	33875(21)	495(14)
C(18)	19943(24)	40731(31)	34626(19)	412(13)
C(19)	25791(22)	49857(29)	34524(17)	331(11)
C(20)	14373(20)	61041(25)	12931(16)	248(10)
C(21)	20221(20)	53223(25)	8961(17)	260(10)
C(22)	25819(21)	44805(26)	13432(18)	307(11)
C(23)	30915(22)	37228(27)	9964(21)	373(12)
C(24)	30440(23)	37704(30)	1917(21)	423(14)
C(25)	24859(23)	45734(28)	-2630(20)	376(12)
C(26)	19794(21)	53530(26)	844(18)	290(11)
C(27)	7309(21)	54999(26)	17009(17)	276(11)
C(28)	4193(22)	44291(26)	14852(17)	306(11)
C(29)	-2996(24)	39253(28)	17993(18)	374(12)
C(30)	-7242(25)	44760(31)	23281(20)	450(14)
C(31)	-4277(25)	55553(31)	25411(20)	456(14)
C(32)	2863(24)	60496(29)	22268(19)	387(13)
C(33)	8774(20)	69927(25)	7254(16)	249(10)
C(34)	-1448(21)	69940(26)	4919(17)	300(11)
C(35)	-6426(24)	77899(29)	-294(19)	409(13)
C(36)	-1363(26)	85943(29)	-3256(19)	420(13)
C(37)	8857(26)	85899(28)	-1144(19)	406(13)
C(38)	13843(23)	77988(27)	4087(17)	326(12)

tometer Stoe STADI-4 (Mo- $K_{\alpha}$ );  $\omega/\Theta$ -Scan; 7376 symmetrieunabhängige Reflexe; Strukturlösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung auf  $F^2$  (271 Parameter);  $wR(F^2; \text{alle Reflexe}) = 0.093$ ; konventionelles  $R(F) = 0.035$ ,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $3P = (F_o^2 + 2F_c^2)$ ,  $a = 0.0388$ ,  $b = 0.9061$ . Die H-Atome wurden als Bestandteile starrer idealisierter Methyl-Gruppen berücksichtigt; Atomparameter siehe Tab. 2.

**Röntgenstrukturanalyse von 1:** Farbloses Prisma:  $0.5 \times 0.3 \times 0.45$  mm; triklin;  $P\bar{1}$ ;  $Z = 2$ ;  $a = 905.5(3)$ ,  $b = 1330.2(4)$ ,  $c = 1467.7(4)$  pm;  $\alpha = 88.79(3)$ ,  $\beta = 78.24(3)$ ,  $\gamma = 76.45(3)^\circ$ ;  $V = 1.6819(6)$  nm<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.104$  g/cm<sup>3</sup>;  $T = -95^\circ\text{C}$ ; Vierkreisdiffraktometer Siemens R3 (Mo- $K_{\alpha}$ );  $\omega$ -Scan; 5934 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 4806 beobachtet mit  $F > 4.0 \sigma(F)$ ; Strukturlösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung auf  $F$  (316 Parameter);  $R = 0.030$ ;  $wR = 0.032$ ,  $w = 1/[\sigma^2(F_o) + gF_o^2]$  mit  $g = 0.0003$ . Die H-Atome wurden als Bestandteile starrer idealisierter Methyl-Gruppen berücksichtigt; Atomparameter siehe Tab. 3.

**Röntgenstrukturanalyse von 4:** Gelbes Prisma:  $0.25 \times 0.2 \times 0.42$  mm; monoklin;  $P2_1/c$ ;  $Z = 4$ ;  $a = 1393.7(3)$ ,  $b = 1209.7(3)$ ,  $c = 1730.3(3)$  pm;  $\beta = 103.63(2)^\circ$ ;  $V = 2.8351(7)$  nm<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.290$  g/cm<sup>3</sup>;  $T = -95^\circ\text{C}$ ; Diffraktometer und Meßroutine wie bei 1; 4992 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3145 beobachtet mit  $F > 3.0 \sigma(F)$ ; Strukturlösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung auf  $F$  (361 Parameter);  $R = 0.045$ ;  $wR = 0.042$ ,  $w = 1/[\sigma^2(F_o) + gF_o^2]$  mit  $g = 0.0005$ . Die H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt; Atomparameter siehe Tab. 4.

Programmsystem für 3: G. M. Sheldrick, SHELXTL-92, unveröffentlicht. Programmsystem für 1 und 4: G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Release 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc. (1990). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400063 (3) bzw. -57134 (1 und 4), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] XVI. Mitteilung: W.-W. du Mont, H.-U. Meyer, S. Kubinok, S. Pohl, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 761.
- [2] I. Wagner, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2325.
- [3] K. Giselbrecht, B. Bildstein, F. Sladky, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1255; F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieker, A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1800.
- [4] H. Kessler, W. Rundel, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3350.
- [5] L. Lange, W.-W. du Mont, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 11.
- [6] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 383.
- [7] J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, J. Jaud, *Phosphorus Sulfur* **1985**, *22*, 221–235.
- [8] C. J. Simmons, M. Lundeen, K. Seff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 595.
- [9] W.-W. du Mont, I. Wagner, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2109.
- [10] C. Glidewell, D. C. Liles, D. J. Walton, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1979**, *B35*, 500.
- [11] E. Block, M. Aslam, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2259.
- [12] A. Ricci, A. Degl'Innocenti, M. Fiorenza, P. Dembech, N. Ramadan, G. Seconi, D. Walton, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1091.
- [13] D. Vorländer, E. Mittag, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 3450.
- [14] Bei der Fertigstellung unserer Arbeit erfuhren wir auch von der gelungenen Synthese von **1**, dem Nachweis von **3** in Lösung in einem Produktgemisch und der Strukturbestimmung an **4** durch D. N. Harpp und Mitarb. (unveröff. Ergebnisse).
- [15] R. Steudel, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 655.
- [16] I. Hargittai, *The Structure of Volatile Sulfur Compounds*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/Lancaster, **1985**.
- [17] M. Aslam, R. A. Bartlett, E. Block, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. E. Sigel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1674.
- [18] M. Gaensslen, R. Minkwitz, W. Molzbeck, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4147.
- [19] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, **1984**, S. 729.
- [20] M. Kustos, J. Albertsen, J. Pickardt, R. Steudel, eingereicht zur Publikation in *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*
- [21] R. Minkwitz, H. Preut, J. Sawatzki, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*, 399.
- [22] T. Nakabayashi, J. Tsurugi, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1236.

[447/92]