

Notiz / Note

Metallkomplexe mit funktionalisierten Schwefel-Liganden, VI^[1]Stabilisierung von 1-Alkin-1-thiolato-Liganden [R-C≡C-S⁻; R = SiMe₃, (η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)] in Ru(II)- und Pt(II)-Komplexen.Kristallstrukturanalyse von *cis*-(Ph₃P)₂Pt[C≡C-(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)]₂[☆]

Wolfgang Weigand* und Christian Robl

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-80333 München 2

Eingegangen am 19. April 1993

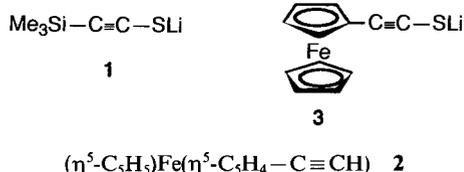
Key Words: 1-Alkyne-1-thiolato ligands / Bis(acetylide) complexes / Ferrocene derivatives / Ruthenium complexes / Platinum complexes**Metal Complexes of Functionalized Sulfur-Containing Ligands, VI^[1]. – Stabilization of 1-Alkyne-1-thiolato Ligands [R-C≡C-S⁻; R = SiMe₃, (η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)] in Ru(II) and Pt(II) Complexes. X-ray Structure Analysis of *cis*-(Ph₃P)₂Pt[C≡C-(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)]₂**

The 1-alkyne-1-thiolates R-C≡C-SLi [**1**: R = SiMe₃, **3**: (η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)] react with (Ph₃P)₂PtCl₂ and CpRu(PPh₃)₂Cl to give the complexes *trans*-(Ph₃P)₂Pt(S-C≡C-SiMe₃)₂ (**4a**), CpRu(PPh₃)₂(S-C≡C-SiMe₃) (**4b**), and *cis*-(Ph₃P)₂Pt(S-C≡C-(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅))₂ (**5**). The Pt(II) bis(acetylide) complex *cis*-(Ph₃P)₂Pt[C≡C-(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)]₂ (**6a**) was

isolated after chromatography of **5**. The *trans*-configured compound **6b** is obtained by the reaction of [LiC≡C-(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)] with (Ph₃P)₂PtCl₂. The complexes are characterized by IR, ¹H-, ¹³C-, and ³¹P-NMR spectroscopy, FAB mass spectrometry and X-ray diffraction (**6a**).

Alkinthiolate R-C≡C-S⁻, die auch als Aldothioketen-Anionen R-C≡C=S angesehen werden können, sind durch Addition von Schwefel an Acetylid-Anionen zugänglich^[2]. In den letzten Jahren entwickelte sich eine vielfältige organische Chemie dieser Verbindungsklasse^[3]. Um so erstaunlicher ist es, daß der Komplexchemie dieser Verbindungen noch verhältnismäßig wenig Beachtung geschenkt wurde. Vor kurzem beschrieben wir erstmals die Koordination des Alkinthiolats Ph-C≡C-S⁻ an Übergangsmetallkomplexe^[4].

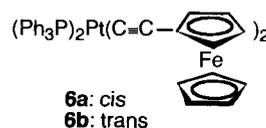
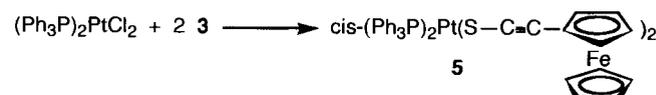
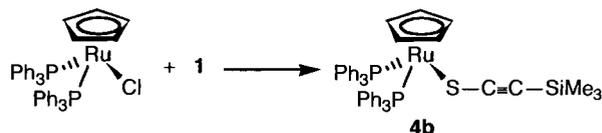
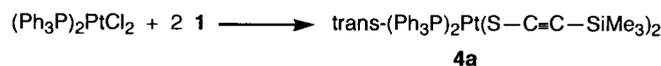
In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun über das komplexchemische Verhalten des thermisch instabilen Alkinthiolats Me₃Si-C≡C-SLi (**1**) (Zersetzung oberhalb ca. -30°C), über die Herstellung des neuartigen metallorganischen Alkinthiolats (LiS-C≡C-(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)) (**3**) und die Koordination des Thiolat-Anions an Ru(II)- und Pt(II)-Komplexe.



Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **3** erhält man durch Deprotonierung von (HC≡C-(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)) (**2**)^[5] in THF mit BuLi und anschließende Reaktion mit S₈. Die neuen Komplexe **4a** und **5** entstehen bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen **1** und **3** mit

(Ph₃P)₂PtCl₂ in THF bei Raumtemperatur. CpRu(PPh₃)₂Cl reagiert in der Siedehitze mit einem dreifachen Überschuß an **1** zu **4b** – analog zur Herstellung von CpRu(PPh₃)₂(S-C≡C-Ph)^[4]. Wird **5** zur Reinigung an SiO₂ chromatographiert, erfolgt offensichtlich eine Abspaltung des Schwefels; es wird die *cis*-konfigurierte Pt(II)-bis(acetylid)-Verbindung **6a** in ca. 20prozentiger Ausbeute isoliert. Wird hingegen (Li-C≡C-(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)) direkt mit (Ph₃P)₂PtCl₂ umgesetzt, entsteht das *trans*-Isomer **6b**, das sich durch eine merklich geringere Löslichkeit in CH₂Cl₂ oder CHCl₃ von **6a** unterscheidet.



Symmetrische und nichtsymmetrische Bis(acetylid)-Komplexe von Pt(II) sind bereits seit einiger Zeit bekannt^[6] und teilweise auch strukturell untersucht^[7]. Mit den Verbindungen **6a**, **b** gelang uns nun die Herstellung der ersten Beispiele für *cis*- und *trans*-konfigurierte heterotrimetallische Pt(II)-bis(acetylid)-Komplexe. Diese Verbindungen lassen sich in das Konzept der Kohlenwasserstoff-verbückten Metallkomplexe einordnen^[8].

Die IR-Spektren zeigen für die Silyl-Alkinthiolat-Komplexe **4a**, **b** sehr intensive $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Banden bei 2061 bzw. 2033 cm^{-1} , die im Vergleich zu den schwachen Absorptionsbanden der Phenyl-Alkinthiolat-Verbindungen^[4] und zu **5** (2098/2129 cm^{-1}) um etwa 70–90 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Für die Bis(acetylid)-Komplexe **6a** und **b** findet man die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung intensitätsschwach bei 2132 bzw. 2116 cm^{-1} . Einen wichtigen Hinweis auf die *cis*-Konfiguration von **5** und **6a** und die *trans*-Konfiguration von **6b** liefert die unterschiedliche Intensitätsverteilung der $\delta\text{P}-\text{C}$ -Banden zwischen 500 und 540 cm^{-1} ^[9].

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4a**, **b** sieht man infolge der $^3J(^{13}\text{C}_\alpha-^{31}\text{P})$ -Kopplung eine Aufspaltung der Resonanzsignale der Acetylid- C_α -Atome zum Triplett. Zusätzlich koppeln das C_β - und C_γ -Atom in **4a** mit dem ^{195}Pt -Isotop. Die Fast-Atom-Bombardment-Massenspektren^[10] von **5** und **6b** zeigen Signale für die Molekül-Ionen $[\text{M}^+]$ bei $m/z = 1201$ bzw. 1137. Das Molekül-Ion von **5** spaltet schrittweise beide Schwefelatome ab ($m/z = 1169/1138$), und als protoniertes, stabiles Fragment tritt $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[(\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]\text{H}\}^+$ ($m/z = 961$) auf.

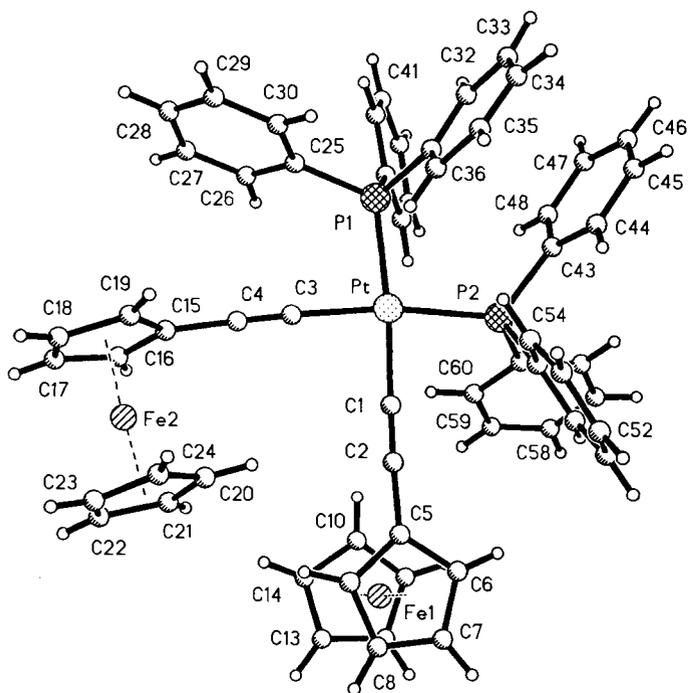


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a**. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Pt–P(1) 231.0(3), Pt–P(2) 231.4(3), Pt–C(1) 201.0(11), Pt–C(3) 199.1(10), C(1)–C(2) 115.9(16), C(3)–C(4) 113.9(16), C(2)–C(5) 148.5(17), C(4)–C(15) 149.7(17); P(1)–Pt–P(2) 100.1(1), C(1)–Pt–C(3) 86.3(4), Pt–C(1)–C(2) 176.5(10), Pt–C(3)–C(4) 174.5(10)

Nach der Kristallstrukturanalyse (Abb. 1)^[11] liegt das Platinatom in **6a** in quadratisch-planarer Umgebung vor. Die PPh_3 - und die Acetylid-Liganden sind *cis*-ständig am Zentralatom angeordnet. Die Platin-Kohlenstoff-Bindungsabstände in **6a** betragen 201.0(11) und 199.1(10) pm; sie ähneln den entsprechenden Bindungslängen

in *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [202(2) bzw. 199(2) pm]^[7b]. Der Winkel C(1)–Pt–C(3) in **6a** ist mit 86.3(4)° geringfügig größer als der in *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2]_2$ ^[7b] [84.5(6)°].

Herrn Professor Dr. W. Beck sind wir für seine Förderung und für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. W. Amrein (ETH Zürich, Laboratorium für Organische Chemie) gilt unser Dank für die Aufnahme von FAB-Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium an W. W.) und der Degussa AG, Werk Wolfgang (Spenden von $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und K_2PtCl_4) danken wir für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR: Nicolet ZDX 5. – ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR [$\delta^{31}\text{P}$ -Werte bezogen auf 85proz. H_3PO_4 (extern)]: (a): Jeol GSX 270; (b): Jeol EX 400. – MS: (c): VG-ZAB-VSEQ-Spektrometer^[10].

trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2$ (**4a**): Zu einer Suspension von 158 mg (0.2 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ ^[12] in 15 ml THF gibt man bei -30°C mit einer Spritze tropfenweise 1.4 ml (0.4 mmol) der Lösung ($c = 0.29 \text{ mol/l}$) von **1**^[2a,c] in Et_2O . Nach 30 min bei dieser Temp. erwärmt man auf Raumtemp. Aus der gelben Suspension entsteht nach kurzer Zeit eine klare rotbraune Lösung, die weitere 1.5 h gerührt wird; dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Das Lösungsmittel wird bis zur Trockene i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und die Suspension über Celite filtriert. Man engt die Lösung ein und fällt das Produkt mit Hexan. Nach nochmaligem Umfällen aus CH_2Cl_2 /Hexan erhält man ein beige-braunes Kristallpulver, Ausb. 158 mg (81%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2061 \text{ cm}^{-1}$ (s) ($\text{C}\equiv\text{C}$). – ^1H -NMR (b) (CD_2Cl_2 , CD_2Cl_2 interner Standard): $\delta = -0.10$ (s, 18H, SiMe_3), 7.41–7.49/7.79–7.84 (m, 30H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (b) (CD_2Cl_2 , CD_2Cl_2 interner Standard): $\delta = 0.31$ (s, SiMe_3), 85.91 [s, $^3J(^{13}\text{C}_{\alpha}-^{31}\text{P}) = 35 \text{ Hz}$, $\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}_{\beta}$], 104.24 [t, $^3J(^{13}\text{C}_{\alpha}-^{31}\text{P}) = 2.2$, $^2J(^{13}\text{C}_{\beta}-^{31}\text{P}) = 53 \text{ Hz}$, $\text{S}-\text{C}_{\alpha}\equiv\text{C}$]. – ^{31}P -NMR (a) (CD_2Cl_2): 25.94 [s, $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = 2826 \text{ Hz}$]. – $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{PtS}_2\text{Si}_2$ (978.3): ber. C 56.48, H 4.94, S 6.55; gef. C 55.81, H 5.32, S 7.01.

CpRu(PPh₃)₂(S-C≡C-SiMe₃) (**4b**): Vorschrift analog Lit.^[11]. 146 mg (0.2 mmol) $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ ^[13], 2.1 ml (0.6 mmol) einer Lösung ($c = 0.29 \text{ mol/l}$) von **1**^[2a,c] in Et_2O und 53 mg (0.2 mmol) PPh_3 ; orangefelbes Pulver, Ausb. 103 mg (63%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2033 \text{ cm}^{-1}$ (s) ($\text{C}\equiv\text{C}$). – ^1H -NMR (b) (CD_2Cl_2 , CD_2Cl_2 interner Standard): $\delta = 0.40$ (s, 18H, SiMe_3), 4.36 (s, 5H, Cp), 6.90–6.95/7.43–7.47 (m, 30H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (b) (CD_2Cl_2 , CD_2Cl_2 interner Standard): $\delta = 2.00$ (s, SiMe_3), 76.65 (s, $\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}_{\beta}$), 85.69 [t, $^3J(^{13}\text{C}_{\alpha}-^{31}\text{P}) = 2.3 \text{ Hz}$, $\text{S}-\text{C}_{\alpha}\equiv\text{C}$]. – ^{31}P -NMR (a) (CD_2Cl_2): 42.18 s. – $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{RuSi}$ (820.2): ber. C 67.36, H 5.41, S 3.91; gef. C 68.17, H 5.64, S 4.49.

cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[(\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}-\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ (**5**): Vorschrift analog Lit.^[11]. 158 mg (0.2 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ ^[12], 2.7 ml (0.4 mmol) einer Lösung ($c = 0.15 \text{ mol/l}$) von **3**^[4] in THF. Die Reaktion ist nach 3 h beendet; oranges Pulver, Ausb. 163 mg (68%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2098/2129 \text{ cm}^{-1}$ (w) ($\text{C}\equiv\text{C}$). – ^1H -NMR (a) [CD_2Cl_2 , δ -Werte bezogen auf TMS (intern)]: $\delta = 4.00$ (t, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 2H, C_3H_4), 4.08 (t, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 2H, C_5H_4), 4.18 (s, 5H, Cp), 7.17–7.51 (m, 30H, Aromaten-H). – ^{31}P -NMR (a) (CD_2Cl_2): 23.28 [s, $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = 3143 \text{ Hz}$]. – MS (c), m/z (%): 1201 (6) $[\text{M}^+]$, 1169 (5) $[\text{M}^+ - \text{S}]$, 1138 (8) $[\text{M}^+ - 2 \text{S} + \text{H}]$, 961 (48) $[\text{M}^+ -$

$C_{12}H_9FeS + H$. — $C_{60}H_{48}Fe_2P_2PtS_2$ (1201.7): ber. C 59.96, H 4.03, S 5.33; gef. C 58.44, H 4.27, S 4.39.

cis-(Ph_3P)₂Pt[C≡C-(η^5 - C_5H_4)Fe(η^5 - C_5H_5)]₂ (**6a**): Orange-rote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2132\text{ cm}^{-1}$ (w) (C≡C). — ¹H-NMR (a) [CD₂Cl₂, δ -Werte bezogen auf TMS (intern)]: $\delta = 3.79$ (t, $J = 1.8$ Hz, 2H, C₅H₄), 3.87 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H, C₅H₄), 3.91 (s, 5H, Cp), 7.18–7.54 (m, 30H, Aromaten-H). — ³¹P-NMR (a) (CD₂Cl₂): 16.51 [s, $^1J(^{31}P^{195}Pt) = 2329$ Hz]. — $C_{60}H_{48}Fe_2P_2Pt$ (1137.7): ber. C 63.34, H 4.25; gef. C 62.84, H 4.27.

trans-(Ph_3P)₂Pt[C≡C-(η^5 - C_5H_4)Fe(η^5 - C_5H_5)]₂ (**6b**): Eine Lösung von 50 mg (0.24 mmol) **2**^[5c] in 5 ml THF wird bei -20°C mit 0.17 ml BuLi ($c = 1.6$ mol/l in Hexan) versetzt. Nach etwa 30 min gibt man 95 mg (0.12 mmol) (Ph₃P)₂PtCl₂^[12] hinzu, läßt auf Raumtemp. kommen und rührt die orange Suspension weitere 5 h. Das Lösungsmittel wird bis zur Trockene abdestilliert und der Rückstand dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Das CH₂Cl₂ wird entfernt und das orange-beige Produkt i. Vak. getrocknet, Ausb. 87 mg (64%). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2116\text{ cm}^{-1}$ (w). — MS (c), m/z (%): 1137 (12) [M⁺].

Kristallstrukturbestimmung von 6a^[11]: Rote Kristalltafeln aus Ether/Hexan (3:2) bei 3°C nach 4 d. Summenformel $C_{60}H_{48}Fe_2P_2Pt$, Molmasse 1137.7, Kristallabmessungen $0.16 \times 0.16 \times 0.30$ mm, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $Z = 4$, $a = 13.100(2)$, $b = 23.413(3)$, $c = 16.816(2)$ Å; $\beta = 107.338(9)^\circ$; $V = 4923.3(11)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.535$ g/cm³, Strahlung: Graphit-monochromatisierte Mo- K_α ($\lambda = 0.71073$ Å), Temperatur 295 K, 2θ -Bereich: $5-50^\circ$, Abtastgeschwindigkeit: variabel, $2.44-14.65^\circ/\text{min}$, Abtastmodus: ω , gemessene Reflexe: 9263, symmetrieeunabhängige Reflexe: 8620, davon 5708 mit $|F| > 3.0\sigma_{|F|}$, $R_{\text{int}} = 0.0346$, Korrekturen: Extinktions-Korrektur $\chi = 0.000022(6)$, $|F^*| = |F| [1 + 0.002\chi |F|^2 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ und numerische Absorptions-Korrektur; Programmsystem: SHELXTL-PLUS, verfeinerte Parameter: 597, Gewichtung: $w = 1/\sigma_{|F|}^2$, H-Atome: geometrisch positioniert, U_{iso} , Nicht-H-Atome: anisotrope Temperaturfaktoren, $R = 0.0686$, $R_w = 0.0442$, $R_g = 0.0376$, Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese: $+1.37/-1.62\text{ e} \cdot 10^{-6}\text{ pm}^{-3}$.

* Herrn Professor Dr. Dr. h. c. mult. Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] V. Mitteilung: W. Weigand, G. Bosl, C. Robl, J. Kroner, Z. Naturforsch., Teil B, **1993**, *48*, 627–635.

[2] [2a] L. Brandsma, H. D. Verkruisje, *Synthesis of Acetylenes, Alkenes and Cumulenes, A Laboratory Manual*, Elsevier, Amsterdam, **1981**, und dort zitierte Literatur. — [2b] S. J. Harris, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C1–C4. — [2c] S. J. Harris, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 1008–1009.

[3] R. Mayer, Z. Chem. **1973**, *13*, 321–328; E. Schaumann in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E11, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1985**, S. 233–254; E. Schaumann, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1827–1871; K. Nørkjær, A. Senning, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 73–77.

[4] W. Weigand, Z. Naturforsch., Teil B, **1991**, *46*, 1333–1337.

[5] [5a] K. Schlögl, W. Steyrer, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1524–1533.

— [5b] M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 173–180. — [5c] T. S. Abram, W. E. Watts, *Synth. React. Inorg. Metal-Organ. Chem.* **1976**, *6*, 31–54.

— [5d] G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 113–117.

[6] R. Nast, W. D. Heinz, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1478–1483; J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1959**, 4020–4025; R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89–124; A. Sebald, B. Wrackmeyer, W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B, **1983**, *38*, 45–56.

[7] [7a] A. Furlani, M. V. Russo, S. Licoccia, C. Guastini, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *33*, L125–127. — [7b] A. Furlani, S. Licoccia, M. V. Russo, A. Chiesi-Villa, C. Gustani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2197–2206. — [7c] T. B. Marder, G. Lesley, Z. Yuan, H. B. Fyfe, P. Chow, G. Stringer, I. R. Jobe, N. J. Taylor, I. D. Williams, S. K. Kurtz in *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives* (Hrsg.: S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky), ACS Symp. Ser. 455, American Chemical Society, Washington, DC, **1991**, S. 605–615. — [7d] J. R. Phillips, G. A. Miller, W. C. Troglor, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1990**, *46*, 1648–1650.

[8] W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.*, im Druck und dort zitierte Literatur.

[9] 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.

[10] 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, 1 ml dieser ca. 2proz. Lösung auf einer Standard-Proben Spitze aus rostfreiem Stahl mit 1-ml-Matrix (3-Nitrobenzylalkohol, Fluka) versetzt, das Gemisch nach kurzem Abblasen durch die Vakuumschleuse eingeführt und mit einer VG-LSIMS-Kanone (Cs⁺, 35 kV, 2 mA Strahlstrom) ionisiert. Die Messung des FAB-Massenspektrums erfolgte auf einem VG ZAB-VSEQ Spektrometer bei 8 kV Beschleunigungsspannung mit einer Auflösung (m/Dm) von 2000 in MS1. Die Masseneichung und Auswertung wurde mit der OPUS-Software von FISIONS/VG vorgenommen.

[11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57337, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[12] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1998–1999.

[13] M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 78–80.

[14] Herstellung von **3**: Eine Lösung von 357 mg (1.7 mmol) **2**^[5c] in 10 ml THF wird bei 0°C mit 1.30 ml BuLi ($c = 1.6$ mol/l in Hexan) versetzt und 30 min gerührt. Dann werden 55 mg S₈ hinzugegeben, es wird auf Raumtemp. erwärmt und weitere 3 h gerührt; orange Lösung ($c = 0.15$ mol/l).

[122/93]