

# Metallkomplexe mit funktionalisierten Schwefelliganden, VIII [1]

## 4-Phenyl-1,2-dithiolan-1-oxid, ein stabiles, fünfgliedriges cyclisches Thiosulfinat

Metal Complexes of Functionalized Sulfur Containing Ligands, VIII [1]

4-Phenyl-1,2-dithiolane-1-oxide, a Stable, Five-Membered Cyclic Thiosulfinate

Wolfgang Weigand<sup>\*a</sup>, Gabriele Bosl<sup>a</sup>, Bernd von Dielingen<sup>b</sup>, Klaus Gollnick<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1,  
D-80333 München

<sup>b</sup> Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstraße 23, D-80333 München

Herrn Professor Dr. Ekkehard Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 513–518 (1994); eingegangen am 14. Dezember 1993

Thiosulfinate, Thiosulfonate, Sulfenato Thiolato Platinum Complexes, Singlet Oxygen

Sensitized photooxidation of 4-phenyl-1,2-dithiolane **1** has been studied. Reacting it with 0.5 mole equivalents of singlet oxygen, a mixture of **1**, 4-phenyl-1,2-dithiolane-1-oxide **2**, and 4-phenyl-1,2-dithiolane-2-dioxide **3** is produced. Using one mole equivalent of singlet oxygen, **3** is obtained in high yields. The chemical oxidation of **1** using  $H_2O_2/HOAc$  yields pure **2**. With **2** a diastereoselectivity of 10:1 is observed. The oxidative addition of **1** to  $L_2Pt(\eta^2-C_6H_4)[L = PPh_3(4), 1/2 dpp (5)]$  leads to the 3-phenyl-propane dithiolato complexes  $L_2Pt-S-CH_2-CHPh-CH_2-S$  **6a,b**. The platinum(0) compound **4** reacts with **2** to give the bimetallic compound  $[(Ph_3P)Pt-S(O)-CH_2-CHPh-CH_2-\mu-S]_2$  **7** and the monometallic species *cis*-( $Ph_3P$ )<sub>2</sub>Pt-S(O)-CH<sub>2</sub>-CHPh-CH<sub>2</sub>-S **8**. These complexes contain the 3-sulfido-1-(2-phenyl)-propanesulfenato ligand. All compounds have been characterized by their spectroscopic data.

### Einleitung

Thiosulfinate  $R-S(O)-S-R'$  besitzen im Vergleich zu den entsprechenden Disulfiden und Thiosulfonaten  $R-S(O)_2-S-R'$  eine ungewöhnlich schwache Schwefel–Schwefel-Bindung [2]. Wir berichteten kürzlich über die oxidative Addition von acyclischen sowie von sechsgliedrigen cyclischen Thiosulfinaten an Platin(0)-Verbindungen. Bei diesen Reaktionen erfolgt eine Spaltung der Schwefel–Schwefel-Bindung und es entstehen neuartige mono- und bimetallische Platin(II)-sulfenato-Komplexe [3].

Im Gegensatz zu den in großer Zahl bekannten acyclischen und sechsgliedrigen cyclischen Thiosulfinaten sind fünfgliedrige cyclische Thiosulfinate (1,2-Dithiolan-1-oxide) mit Ausnahme einiger in der Natur vorkommender Vertreter [4] (Derivate der Asparagussäure **A**,  $\alpha$ -Liponsäure-S-oxid **B**) kaum bekannt. Der Grund dafür liegt in der geringen Stabilität der entsprechenden 1,2-Dithiolane, die sehr rasch polymerisieren [4, 5]; der Grundkör-

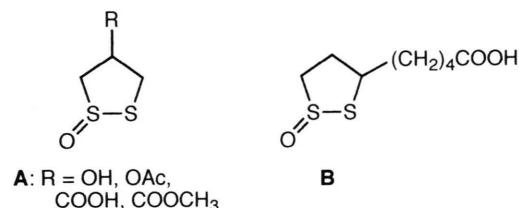


Fig. 1

per, das 1,2-Dithiolan, ist in Lösung, aber nicht im reinen Zustand stabil. Die Reaktivität dieser Verbindung zeigt sich auch darin, daß Thiobutanolat  $C_4H_9S^-$  etwa 10000 mal schneller mit ihr unter Spaltung der Schwefel–Schwefel-Bindung reagiert als mit dem acyclischen Dibutyldisulfid [6]. Diese hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist auf die Torsionsspannung in den Fünfringen zurückzuführen. Während der Diederwinkel  $\theta_{csc}$  in spannungsfreien Disulfiden etwa  $90^\circ$  beträgt, findet man bei 1,2-Dithiolanen Werte unterhalb  $35^\circ$  [7].

Im folgenden berichten wir über die Herstellung eines stabilen fünfgliedrigen cyclischen Thiosulfinats und seine Reaktivität gegenüber Platin(0)-Komplexen.

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Weigand.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-72072 Tübingen  
0932-0776/94/0400-0513/\$ 01.00/0

## Ergebnisse und Diskussion

### Herstellung von Thiosulfinat **2** und Thiosulfonat **3**

4-Phenyl-1,2-dithiolan **1** [8] ist eine erstaunlich stabile Verbindung, die als Monomer frei von Polymerisationsprodukten isolierbar ist: Dazu wird Phenylmalonsäuredimethylester mit Lithiumaluminimumhydrid zum 2-Phenylpropan-1,3-diol reduziert, das mit *p*-Toluolsulfonylchlorid zum 2-Phenylpropan-1,3-diol-*di-p*-toluolsulfonat reagiert [8]. Daraus erhält man mit Thioharnstoff das 2-Phenylpropan-1,3-dithiol als gelbes Öl [8]. Das Dithiol wird mit Iod und Triethylamin als Base zum 4-Phenyl-1,2-dithiolan **1** cyclisiert. Nach Sublimation liegt **1** als gelbes Kristallpulver vor.

Die Herstellung des Thiosulfinats **2** aus **1** sollte sehr schonend erfolgen; deshalb entschieden wir uns zunächst für die photochemische Oxidation mit Singulett-Sauerstoff ( ${}^1\Delta_g \text{O}_2$ ). Erstmals beschrieben M. Calvin *et al.* die Photooxidation der  $\alpha$ -Liponsäure und des 1,2-Dithiolans zu den entsprechenden Thiosulfinaten, ohne jedoch die Thiosulfinate zu isolieren [9]. Diesen ersten Untersuchungen folgten weitere Reaktionen von Singulett-Sauerstoff mit (a)cyclischen Disulfiden [10]. In einigen Fällen entstehen neben den gewünschten Thiosulfinaten auch Thiosulfonate. Dabei liegt in aprotischen Lösungsmitteln (z. B.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) der Anteil an Thiosulfonaten höher als in protischen (z. B.  $\text{MeOH}$ ). Das unterschiedliche Produktverhältnis „Schwefel-Monoxid“ / „Schwefel-Dioxid“ wird mit der im ersten Reaktionsschritt gebildeten Persulfoxid-Zwischenstufe **C** erklärt.

In polaren Lösungsmitteln wird die zwitterionische Spezies **C** durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen stabilisiert. Es erfolgt dann der Angriff eines weiteren Disulfidmoleküls, und man erhält in erster Linie Thiosulfinat **E**. In apolaren Solventien dagegen kann sich das Persulfoxid intramolekular zum Thiosulfonat **D** umlagern [11].

Wir belichteten eine methanolische Lösung von **1** und *Rose Bengal* als Sensibilisator unter Sauerstoff. Nach 10 min war 1/2 Moläquivalent Sauerstoff verbraucht; an dieser Stelle wurde die Reaktion unterbrochen. Ein  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte, daß ein Gemisch von vier Verbindungen vorlag. Die Signale bei  $\delta = 71,90$  / 67,75 wurden den Methin-Kohlenstoffatomen der *u/l*-Thiosulfinate **2** zugeordnet, die in einem Dia-

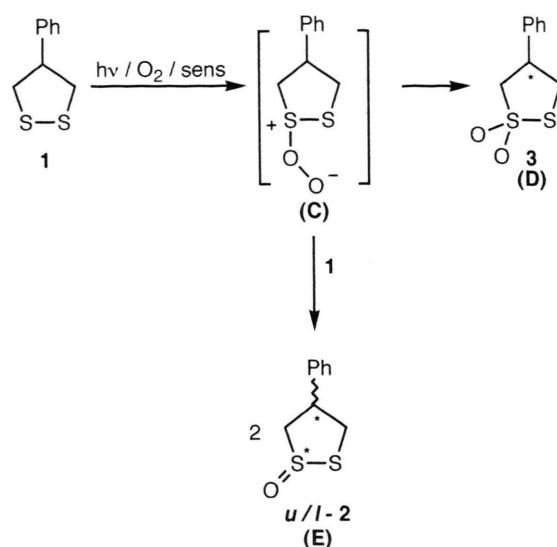


Fig. 2

stereoisomeren-Verhältnis von 1,4:1 (zusammen ca. 70%) entstanden sind; die relativen Konfigurationen wurden nicht ermittelt. Daneben bildete sich auch das Thiosulfonat **3** (Methin-Kohlenstoffatom:  $\delta = 63,54$ ) zu ca. 15%. Die vierte Substanz wurde als unumgesetztes **1** (Methin-Kohlenstoffatom:  $\delta = 53,49$ ; 15%) identifiziert. Die prozentuale Produktverteilung bestimmte man durch den Vergleich der relativen Höhen der Methin-Kohlenstoff-Signale im  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

Das Produktgemisch wurde dann an Silikagel (Dichlormethan als Laufmittel) chromatographiert. Dabei isolierte man als erste Fraktion das Disulfid **1**. Das IR-Spektrum der zweiten Fraktion zeigt bei  $1301$  und  $1130 \text{ cm}^{-1}$  sehr intensive  $\text{S}=\text{O}$ -Absorptionsbanden, die typisch für die Thiosulfonat-Gruppe sind [12]. Das Thiosulfinat **2** disproporioniert also während der chromatographischen Trennung vollständig in Thiosulfonat **3** und Disulfid **1**.

In einem weiteren Experiment wurde unter gleichen Bedingungen eine neue Lösung von **1** belich-

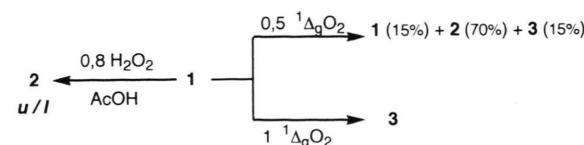


Fig. 3

tet und der Sauerstoffverbrauch graphisch verfolgt. Nach 28 min wurde kein Gas mehr aufgenommen; der Verbrauch an Singulett-Sauerstoff entsprach einem Moläquivalent. **3**, das analytisch (exp. Teil) und spektroskopisch (exp. Teil) charakterisiert wurde, entstand hier in nahezu quantitativer Ausbeute.

In reiner Form wurde das Thiosulfinat **2** schließlich durch Oxidation von **1** mit Wasserstoffperoxid in Eisessig bei Raumtemperatur hergestellt. Es wurden nur 0,8 Moläquivalente Wasserstoffperoxid eingesetzt, um die Bildung von **3** zu verhindern.

Im Gegensatz zur Photooxidation ist die chemische Oxidation diastereoselektiv; die Diastereoselektivität beträgt 10 (DS **I**):1 (DS **II**). Im HPLC-Diagramm erscheint für *u/l*-**2** ein Substanzpeak mit einer Retentionszeit von 7,89 min. Das UV-Spektrum dieses Peaks zeigt aber, daß zwei Substanzen entsprechend den *u/l*-Isomeren enthalten sind. Die beiden Isomere konnten bisher nicht getrennt werden (Reversed phase 18, Wasser/Acetonitril 80:20 bis 10:90). Setzt man Wasserstoffperoxid äquimolar oder im Überschuß ein, nimmt die Diastereoselektivität ab und der Anteil an **3** steigt. Auch ein starker Überschuß von Persäuren (Peressigsäure, *m*CPBA) führt nicht quantitativ zum Thiosulfonat **3**; dies gelingt ausschließlich auf photochemischem Weg.

Im IR-Spektrum (exp. Teil) von **2** findet man eine für Thiosulfinate typische S=O-Absorptions schwingung bei 1069 cm<sup>-1</sup> [13]. Die zweifelsfreie Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome erfolgt durch <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H- und <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Korrelations NMR-Experimente (exp. Teil). Die Resonanzsignale der Methin-Protonen der Diastereoisomeren werden um etwa 0,85 ppm von einander getrennt bei 4,63 (DS **I**)/3,78 ppm (DS **II**) beobachtet. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum fällt auch die stark ausgeprägte Diastereotopie der  $-\text{CH}_2-\text{S}=\text{O}$ -Protonen im Diastereoisomer DS **II** auf ( $\Delta\delta = 1$ ; vgl. DS **I**:  $\Delta\delta = 0,4$ ). Die <sup>13</sup>C-Resonanzsignale der  $\alpha$ -Kohlenstoffatome in *u/l*-**2** werden gegenüber denen in **1** erwartungsgemäß stark zu tiefem Feld verschoben (DS **I**:  $\Delta\delta = 21,4$ ; DS **II**:  $\Delta\delta = 25,5$ ).

#### Reaktionen von **1** und **2** mit den Platin(0)-Komplexen **4** und **5**

Die Reaktion von Platin(II)halogenid-Komplexen mit Thiolen in Anwesenheit einer Base ist eine

häufig verwendete Methode zur Herstellung von Thiolato-Komplexen [14]. Geringere Beachtung fand bisher die oxidative Addition von Disulfiden an Platin(0)-Verbindungen [15].

Wir ließen Dithiolan **1** mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$  **4** oder dppePt ( $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ ) **5** in Tetrahydrofuran bei 60 °C reagieren; nach mehreren Stunden fielen **6a,b** als gelbe Kristallpulver aus. Beispiele von Komplexen analog **6b**, die einen Bisphosphan-Chelat- und Dithiolato-Liganden enthalten, sind nur wenige bekannt [16].

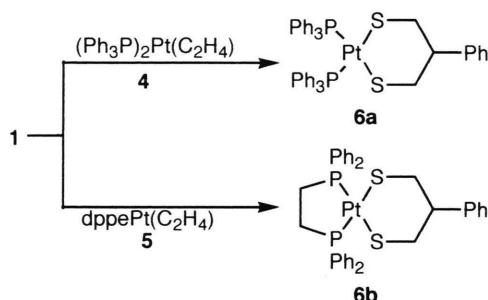


Fig. 4

Im IR-Spektrum (exp. Teil) von **6a** sind im Bereich von 500–550 cm<sup>-1</sup> vier typische, intensive Banden zu sehen, die auf eine *cis*-Anordnung der Phosphan-Liganden schließen lassen [17]. Es erfolgte keine Abspaltung eines Phosphan-Liganden unter Bildung eines bimetallischen Komplexes [3, 15a]. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (exp. Teil) von **6a,b** beobachtet man ein Singulett-Signal mit <sup>195</sup>P-Satelliten. Die chemische Verschiebung im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum und die <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt<sup>31</sup>P)-Kopplungskonstante von **6b** sind mit denen, wie man sie für dppePt-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S [δ = 44,80, <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt<sup>31</sup>P) = 2732 Hz] findet, vergleichbar [16]. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **6a** ist das Resonanzsignal des Methyl-Kohlenstoffatoms gegenüber dem von **1** stark zu hohem Feld verschoben ( $\Delta\delta = 13,8$ ).

Versetzt man eine Lösung von **4** in Toluol bei 0 °C mit einem Moläquivalent Thiosulfinat **2**, so fällt innerhalb 17 h ein in allen gängigen Solventien schwer löslicher gelber Niederschlag (**7**) aus. Das IR-Spektrum zeigt eine mittelstarke, breite Bande bei 997 cm<sup>-1</sup>, die charakteristisch ist für ν(S=O) von Platin-koordinierten Sulfenato-Liganden [3, 18]. Im Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrum (3-Nitrobenzylalkohol als Matrix) findet man das Molekül-Ion bei *m/z* = 1311. **7**

liegt demnach als zweikerniger Platinkomplex vor, der den 1,3-Propan-sulfenato-thiolato-Liganden enthält; eine ähnliche bimetallische Verbindung entsteht bei der Reaktion von **3** mit 1,4-Dihydro-2,3-benzodithiin-S-oxid [3]. Die homologe 1,2-Ethan-sulfenato-thiolato-Spezies wurde von Lorenz *et al.* durch partielle Oxidation der 1,2-Ethandithiolato-Komplexe  $[(CO)_3FeSCHR]_2$  erhalten [19]. Den 1,4-Butan-sulfenato-thiolato-Ligand konnten wir kürzlich an Platin(II)-Komplexen stabilisieren [3]. Orientierende Versuche zeigen, daß die Umsetzung von **2** (als Diastereoisomeren-Gemisch 10:1) mit **4** bei  $-75^{\circ}\text{C}$  in Tetrahydrofuran zu einer intensiv gelben, klaren Lösung

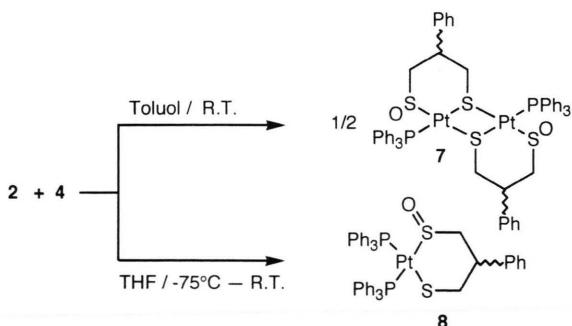


Fig. 5

führt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man im Gegensatz zur Umsetzung mit **7** ein in Dichlormethan gut lösliches Pulver (**8**). In dessen IR-Spektrum erscheint eine starke  $\nu(S=O)$ -Bande bei  $998\text{ cm}^{-1}$ , entsprechend dem koordinierten Sulfenato-Liganden. Die zu 938 osmometrisch ermittelte Molekülmasse lässt auf einen einkernigen Komplex schließen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erkennt man zwei Signalsätze (AB-Spinsystem) im Verhältnis von *ca.* 1:1, die jeweils den beiden diastereotopen Phosphoratomen in den Komplexen *u/l*-**8** zuzuordnen sind; die oxidative Addition von **2** an **4** erfolgt also nicht stereoselektiv. Die chemischen Verschiebungen und  $^{1}\text{J}(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten [ $\delta = 18,8/22,7$  (2246/3136 Hz),  $19,4/20,2$  (2389/3018 Hz)] sind denen, wie man sie für *cis*-( $\text{Ph}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>Pt[S(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S] findet (3201/2281 Hz), ähnlich. Weitere Untersuchungen dazu sind im Gange.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. IR: Nicolet

ZDX 5. –  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR und  $^{31}\text{P}$ -NMR (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ext. Standard): <sup>a</sup> Jeol GSX 270; <sup>b</sup> Jeol EX 400. – FAB-MS-Daten: positive Ionen FAB-Massenspektrometrie; die Massenzahlen beziehen sich auf die Isotope  $^{32}\text{S}$  und  $^{195}\text{Pt}$ ; die für die Fragment-Ionen berechneten und beobachteten Isotopenmuster stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Verbindungen wurden in wenig Acetonitril oder Methylenchlorid gelöst, 1 ml dieser *ca.* 2-proz. Lösung auf einer Standard-Proben spitze aus rostfreiem Stahl mit 1-ml-Matrix (3-Nitrobenzylalkohol, Fluka) versetzt, das Gemisch nach kurzem Abblasen durch die Vakuum schleuse eingeführt und mit einer VG-LSIMS-Kanone ( $\text{Cs}^+$ , 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 FISONS/VG vorgenommen. – Die Photooxygениierung wurde in einer analytischen Belichtungs apparatur durchgeführt [20]. 4-Phenyl-1,2-dithiolan **1** [8] und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$  **3** [21] wurden nach literaturbekannten Vorschriften erhalten.

### 4-Phenyl-1,2-dithiolan (**1**) [8]

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 3,20-3,24$  (dd,  $^2J = 11,2$ ,  $^3J = 7,8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $3,49-3,54$  (dd,  $^2J = 11,2$ ,  $^3J = 7,3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $3,63-3,70$  (quint,  $^3J = 7,6$  Hz, 1H,  $\text{CH}$ ),  $7,30-7,36$  (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 46,04$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $53,22$  (s,  $\text{CH}$ ),  $127,48/129,02/141,69$  (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

### 4-Phenyl-1,2-dithiolan-1-oxid (**2**)

Eine Lösung von 78  $\mu\text{l}$  (0,8 mmol) 30-proz. Wasserstoffperoxid in 4 ml Eisessig tropft man langsam bei R.T. zu einer Lösung von 182 mg (1,0 mmol) **1** in 8 ml Eisessig. Man lässt 2 h röhren; dabei verfärbt sich das anfangs zitronengelbe Gemisch tiefgelb. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum vollständig entfernt. Das verbleibende Öl wird in Dichlormethan aufgenommen und je dreimal mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält **2** als Diastereoisomeren-Gemisch (DS **I** / DS **II**); beiges Pulver. Ausbeute: 146 mg (74%); Schmp.  $56-58^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1054 sh/1069 s/1089 s  $\nu(S=O)$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS): DS **I**:  $\delta = 3,43-3,48$  (dd,  $^2J = 10,1$ ,  $^3J = 11,6$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_c\text{H}_d$ ),  $3,87-3,91$  (dd,  $^2J = 10,0$ ,  $^3J = 6,8$  Hz, 1H,  $\text{SCH}_c\text{H}_d$ ),

3,24–3,31 [dd,  $^2J = 12,3$ ,  $^3J = 13,6$  Hz, 1 H, S(O)CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>], 3,71–3,75 [dd,  $^2J = 12,3$ ,  $^3J = 4,0$  Hz, 1 H, S(O)CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>], 4,54–4,63 (dddd,  $^3J = 4,0$ ,  $^3J = 6,8$ ,  $^3J = 11,4$ ,  $^3J = 13,6$  Hz, 1 H, CH), 7,31–7,38 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), DS **II**:  $\delta = 3,66$ –3,70 (m, 1 H, SCH<sub>c</sub>H<sub>d</sub>), 3,99–4,05 (t,  $^{2,3}J = 11,4$  Hz, 1 H, SCH<sub>c</sub>H<sub>d</sub>), 3,28–3,34 [m, 1 H, S(O)CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>], 4,26–4,32 [dd,  $^2J = 13,4$ ,  $^3J = 8,8$  Hz, 1 H, S(O)CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>], 3,76–3,81 (m, 1 H, CH), 7,31–7,38 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS)<sup>b</sup>: DS **I**:  $\delta = 43,32$  (s, SCH<sub>2</sub>), 48,81 (s, CH), 67,48 [s, S(O)CH<sub>2</sub>], 127,30/128,12/129,19/136,99 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), DS **II**:  $\delta = 44,52$  (s, SCH<sub>2</sub>), 53,51 (s, CH), 71,59 [s, S(O)CH<sub>2</sub>].

*C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>* (198,3)

Ber. C 54,51 H 5,08 S 32,34%  
Gef. C 53,84 H 5,34 S 31,94%.

*Photooxidation von 4-Phenyl-1,2-dithiolan (1)*

a) 82 mg (0,45 mmol) **1** werden in 25 ml Methanol mit *Rose Bengal RB* ( $3 \times 10^{-4}$  mmol $^{-1}$  RB/Methanol) als Sensibilisator belichtet ( $\lambda = 495$  nm). Nach 10 min sind 0,25 mmol Sauerstoff verbraucht. Die Reaktion wird unterbrochen, und wenig unlösliche Anteile werden durch Zentrifugieren entfernt. Man destilliert anschließend das Lösungsmittel ab und untersucht das verbleibende rote Öl Dünnschicht-chromatographisch. Das Chromatogramm (Ether:Hexan = 3:2) zeigt, daß ein Gemisch von Disulfid **1** ( $R_F = 0,85$ ), Thiosulfinat **2** ( $R_F = 0,34$ ) und Thiosulfonat **3** ( $R_F = 0,53$ ) entstanden ist. Beim Versuch einer Säulen-chromatographischen Trennung an Silikagel 60 (Fluka, 70–230 mesh, Säule: 25 cm × 1,5 cm, Dichlormethan) erfolgt eine vollständige Disproportionierung von **2** in **1** und **3**.

b) Ansatzgröße und Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben, jedoch wird diesmal 30 min bis zum Verbrauch von 0,45 mmol Sauerstoff belichtet ( $\lambda = 495$  nm). Das Rohprodukt wird an Silikagel 60 chromatographiert (Fluka, 70–230 mesh, Säule: 25 cm × 1,5 cm, Dichlormethan). **3** erhält man als farbloses Pulver; Ausbeute 78 mg (81%); Schmp. 126–127 °C. – IR (KBr, cm $^{-1}$ ): 1130 s/1301 s  $\nu(\text{S=O})$ . –  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS)<sup>b</sup>:  $\delta = 3,63$  (t,  $N = 12,1$  Hz, 1 H, CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 3,77–3,87 (m, 3 H, CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>/CH<sub>c</sub>H<sub>d</sub>), 4,00–4,09 (m, 1 H, CH), 7 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS)<sup>b</sup>:  $\delta = 43,00$  (s, SCH<sub>2</sub>), 44,24 (s, CH), 63,55 [s, S(O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>], 127,24/128,57/129,47/137,84 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

*C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>* (214,3)

Ber. C 50,44 H 4,70 S 29,93%  
Gef. C 50,34 H 4,90 S 29,14%.

*dppePt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (5)* [22]

166 mg (0,25 mmol) dppePtCl<sub>2</sub> werden in einem 50 cm<sup>3</sup> Erlenmeyerkolben in einem Gemisch von 10 ml Dichlormethan und 2 ml Ethanol suspendiert. Man kühlt auf –5 °C und leitet dann durch das Gemisch einen kräftigen Ethylenstrom. Gleichzeitig gibt man unter Rühren 28 mg (0,75 mmol) NaBH<sub>4</sub> innerhalb von 10 min zu. Der Kolben wird mit einer Aluminiumfolie abgedeckt. Die Suspension klart kurzzeitig auf und färbt sich dabei intensiv gelb. Man röhrt weiter und fügt nach 35 min 2 ml, nach weiteren 10 min nochmals 2 ml Ethanol hinzu. Man leitet insgesamt 1 h Ethylen durch das Reaktionsgemisch, saugt dann den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn gründlich mit Wasser und Ethanol. Man erhält **5** als gelbliches Pulver, das im Stickstoffstrom getrocknet wird. Ausbeute: 108 mg (70%). –  $^{31}\text{P}$ -NMR (THF)<sup>a</sup>:  $\delta = 55,4$  [s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = 3303$  Hz].

*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt–S–CH<sub>2</sub>–CHPh–CH<sub>2</sub>–S (6a)*

Zu einer Lösung von 187 mg (0,25 mmol) **4** in 8 ml Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 46 mg (0,25 mmol) **1** in 6 ml Tetrahydrofuran und röhrt das Gemisch 16 h bei 60 °C. Dabei entsteht ein hellgelber Niederschlag. Dieser wird abzentrifugiert, in 3 ml Benzol aufgenommen und die Lösung wird mit Hexan überschichtet. Man erhält **6a** als hellgelbe Kristallplättchen. Ausbeute: 88 mg (39%). –  $^1\text{H}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS)<sup>b</sup>:  $\delta = 3,05$ –3,20 (m, 5 H, CH<sub>2</sub>/CH), 7,01–7,49 (m, 35 H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS)<sup>b</sup>:  $\delta = 32,29$  [s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $J(^{13}\text{C}^{195}\text{Pt}) = 18$  Hz], 50,35 (s, CH), 126,37 (s)/127,80 (s)/128,14 (t,  $N = 10,6$  Hz)/128,70 (s)/130,73 (s)/131,23–131,91 (X-Teil eines AA'X-Spinsystems,  $N = 55,7$  Hz)/135,49 (t,  $N = 10,8$  Hz)/149,17 (s) (Aromaten-C). –  $^{31}\text{P}$ -NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>a</sup>:  $\delta = 23,84$  [s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = 2849$  Hz].

*C<sub>45</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>* (902,0)

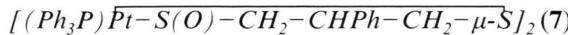
Ber. C 59,92 H 4,47 S 7,91%  
Gef. C 58,58 H 4,72 S 7,39%.

*dppe Pt–S–CH<sub>2</sub>–CHPh–CH<sub>2</sub>–S (6b)*

Zu einer Lösung von 124 mg (0,20 mmol) **5** in 10 ml Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 46 mg (0,25 mmol) **1** in 6 ml Tetrahydrofuran und röhrt das Gemisch 18 h bei 60 °C. Dabei entsteht ein zitronengelber Niederschlag. Dieser wird abzentrifugiert und dreimal mit Ether gewaschen. Man erhält **6b** als zitronengelbes Kristallpulver. Ausbeute: 99 mg (64%). –  $^1\text{H}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,

TMS)<sup>b</sup>:  $\delta = 2,27-2,39$  (m, 4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 3,13-3,28 (m, 5H,  $\text{CH}_2/\text{CH}$ ), 7,10-7,89 (m, 25H, Aromaten-H). –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )<sup>a</sup>:  $\delta = 44,62$  [s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = 2720$  Hz].

$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{PtS}_2$  (775,7)  
Ber. C 54,19 H 4,42 S 8,27%  
Gef. C 53,38 H 4,47 S 8,07%.



Eine Lösung von 187 mg (0,25 mmol) **4** in 10 ml Toluol wird mit 50 mg (0,25 mmol) **2** (gelöst in 8 ml Toluol) versetzt und 17 h bei R.T. gerührt. Während dieser Zeit fällt **7** als hellgelber Niederschlag aus, der in allen gängigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. **7** wird zweimal mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 116 mg (71%). – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 997 s  $\nu(\text{S=O})$ . –

FAB-MS,  $m/z$  (%): 1311,1 (1,6)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 1295,1 (0,4)  $[\text{M}+\text{H}-^{16}\text{O}]^+$ .

$\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}_2\text{S}_4$  (1311,5)  
Ber. C 49,45 H 3,84 S 9,78%  
Gef. C 48,03 H 4,15 S 9,50%.

Herrn Professor Dr. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn Professor Dr. I.-P. Lorenz und Herrn Professor Dr. C. Robl für aufschlußreiche Diskussionen und Herrn Dr. W. Amrein, ETH-Zürich, für die Aufnahme von FAB-Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium an W. W.) gilt unser besonderer Dank für großzügige Förderung. Der DEGUSSA AG Hanau, Werk Wolfgang, danken wir für eine wertvolle Spende von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ .

- 
- [1] VIII. Mitteilung der Reihe „Metallkomplexe mit funktionalisierten Schwefelliganden“. VII. Mitteilung: W. Weigand, R. Wünsch, C. Robl, W. Amrein, *Chem. Ber.* **127**, 97 (1994).
- [2] T. Takata, T. Endo, in S. Patai (Herausg.): *The Chemistry of Sulphinic Acides, Esters and their Derivatives*, S. 550, J. Wiley & Sons, Chichester (1990).
- [3] W. Weigand, G. Bosl, C. Robl, W. Amrein, *Chem. Ber.* **125**, 1047 (1992); W. Weigand, G. Bosl und C. Robl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] L. Teuber, C. Christophersen, *Acta Chem. Scand.* **42b**, 629 (1988).
- [5] R. Singh, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 6304 (1990).
- [6] A. Fava, A. Iliceto, E. Camera, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 833 (1957).
- [7] H. Bock, U. Stein, A. Semkov, *Chem. Ber.* **113**, 3208 (1980); J. A. Burns, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 6296 (1990).
- [8] D. N. Harpp, J. G. Gleason, *J. Org. Chem.* **35**, 3259 (1970).
- [9] J. A. Barltrop, P. M. Hayes, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4348 (1954).
- [10] T. Takata, T. Endo, in S. Patai (Herausg.): *The Chemistry of Sulphinic Acides, Esters and their Derivatives*, S. 538 und dort zit. Lit., J. Wiley & Sons, Chichester (1990).
- [11] F. E. Stary, S. L. Jindal, R. E. Murray, *J. Org. Chem.* **40**, 58 (1975).
- [12] A. Simon, D. Kunath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **311**, 203 (1961); N. Isenberg, H. F. Herbrandson, *Int. J. Sulfur. A1*, 179 (1971); L. Field, Y. H. Khim, *J. Org. Chem.* **37**, 2710 (1972).
- [13] T. Takata, T. Endo, in S. Patai (Herausg.): *The Chemistry of Sulphinic Acides, Esters and their Derivatives*, S. 532, J. Wiley & Sons, Chichester (1990).
- [14] R. D. Lai, A. Shaver, *Inorg. Chem.* **20**, 477 (1981); P. C. Bulman Page, S. S. Klair, M. P. Brown, M. M. Harding, C. S. Smith, S. J. Maginn, S. Mulley, *Tetrahedron Lett.* **29**, 4477 (1988).
- [15] a) W. Beck, K. Schorpp, K. H. Stetter, *Z. Naturforsch.* **26b**, 684 (1971);  
b) R. Zanella, R. Ros, M. Graziani, *Inorg. Chem.* **12**, 2736 (1973).
- [16] A. K. Fazlur-Rahman, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **31**, 5331 (1992) und dort zit. Lit.
- [17] S. H. Mastin, *Inorg. Chem.* **13**, 1003 (1974); H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg, H. G. Alt, *Chem. Ber.* **117**, 2791 (1984).
- [18] W. Weigand, G. Bosl, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1165 (1992).
- [19] a) J. Messelhäuser, K. U. Guttensohn, I.-P. Lorenz, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **321**, 377 (1987);  
b) A. Kramer, R. Lingnau, I.-P. Lorenz, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **123**, 1821 (1990).
- [20] K. Gollnick, Th. Franken, M. F. R. Fouad, H. R. Paur, S. Held, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **12**, 57 (1992).
- [21] U. Nagel, *Chem. Ber.* **115**, 1998 (1982).
- [22] R. A. Head, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1637; R. H. Head, *Inorg. Synth.* **24**, 213 (1986); nach dieser Methode kann **5** nicht in Substanz isoliert werden. Das Naphthalin (dppePtCl<sub>2</sub>) wird mit Natriumnaphthalid reduziert) haftet stark an den Produkten und lässt sich nicht vollständig entfernen; D. S. Glueck, J. Wu, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2051 (1991).