

Gasphasen-Reaktionen, 23<sup>1-3)</sup>

## Thermische Zersetzung offenkettiger Dialkyl-sulfide, -disulfide und -diselenide

Takakuni Hirabayashi, Shamsheer Mohmand<sup>2)</sup> und Hans Bock\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50

Eingegangen am 6. April 1981

Die thermische Zersetzung der Dialkyl-chalkogenid-Derivate RSR, RSSR und RSeSeR (R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) in einem beheizten Strömungsrohr wird PE-spektroskopisch analysiert und optimiert. Während sich bei Hochtemperatur-Pyrolysen >1000 K Gemische thermodynamisch günstiger Endprodukte wie H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub> und HCCH bilden, entstehen im niedrigsten thermischen Reaktionskanal einheitlich Olefin, H<sub>2</sub>S und Schwefel bzw. Olefin, Alkanselenol, H<sub>2</sub>Se und Selen. Die Zersetzungstemperaturen steigen von RSeSeR über RSSR zu RSR sowie jeweils mit abnehmender Größe der Alkylreste. Anhand der Meßdaten wird der mögliche thermische Zersetzungsverlauf diskutiert.

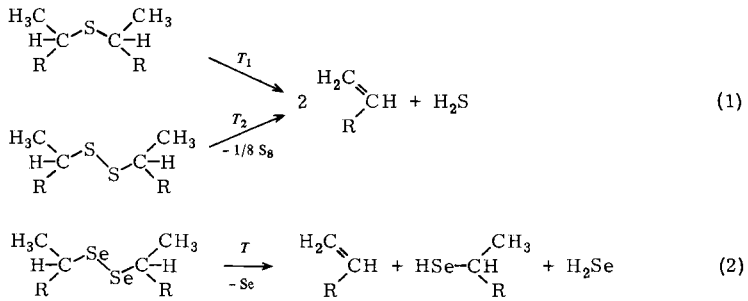
Gas Phase Reactions, 23<sup>1-3)</sup>

### Thermal Decomposition of Open-Chain Dialkyl Sulfides, Disulfides and Diselenides

The thermal decomposition of the dialkyl chalcogenide derivatives RSR, RSSR and RSeSeR (R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) in a heated flow tube is analyzed and optimized using PE spectroscopy. Whereas high-temperature pyrolysis >1000 K yields mixtures of thermodynamically favored final products like H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, and HCCH, the lowest thermal reaction channel produces homogeneously olefin, H<sub>2</sub>S, and sulfur or olefin, alkaneselenol, H<sub>2</sub>Se, and selenium, respectively. The decomposition temperatures increase from RSeSeR via RSSR towards RSR and also with decreasing size of the alkyl groups. Based on the experimental data the possible course of the thermal decomposition is discussed.

Die PE-spektroskopische Gasanalytik in strömenden Systemen<sup>4)</sup> hat sich zur Verfolgung und zur Optimierung thermischer Zersetzungsreaktionen bestens bewährt: Im mmol-Maßstab läßt sich innerhalb eines Tages die Temperaturabhängigkeit zwischen 300 K und 1500 K ermitteln. Hier wird über die thermische Zersetzung von Dialkyl-chalkogeniden berichtet<sup>3)</sup>, die im jeweils niedrigsten Reaktionskanal nach (1) und (2) verläuft.

Thermolysen organischer Sulfide und Disulfide sind vereinzelt kinetisch<sup>5-7)</sup> sowie PE-spektroskopisch wegen der nachweisbaren instabilen Zwischenprodukte<sup>8-10)</sup> studiert worden; jedoch fehlen systematische Untersuchungen der Alkylgruppen-Effekte<sup>3)</sup> und insbesondere der analogen Dialkyl-diselenide.



### A. Diisopropyl- und Dimethyl-diselenid

Die PE-Spektren von Dialkyl-diseleniden (Abb. 1 und 2) zeigen zwischen 8–9 eV eine charakteristische Doppelbande, die den Selenelektronenpaar-Radikalkationzuständen zuzuordnen ist<sup>11)</sup>. Die thermische Zersetzung beginnt 100 K unter derjenigen gleichartig substituierter Dialkyl-disulfide (Abschnitt B) und führt – weitgehend einheitlich – beim Diisopropyl-Derivat zu 2-Propanselenol, Propen und H<sub>2</sub>Se (Abb. 1) bzw. bei Dimethyl-diselenid zu Dimethyl-selenid, Methanselenol und Methan (Abb. 2). Gleichzeitig scheidet sich an der Wand des Zersetzungsrohres außerhalb der Ofenzone in beiden Fällen rotes Selen ab.

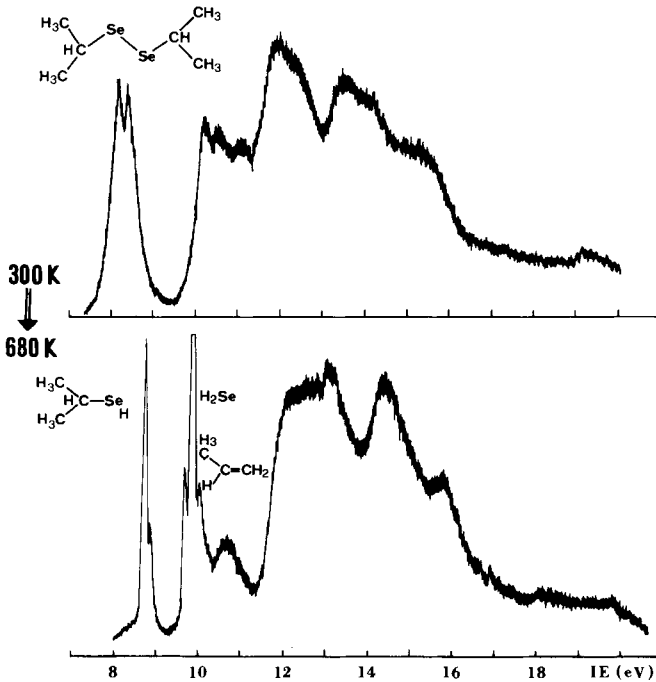


Abb. 1. PE-Spektren von Diisopropyl-diselenid bei 300 K und bei 680 K

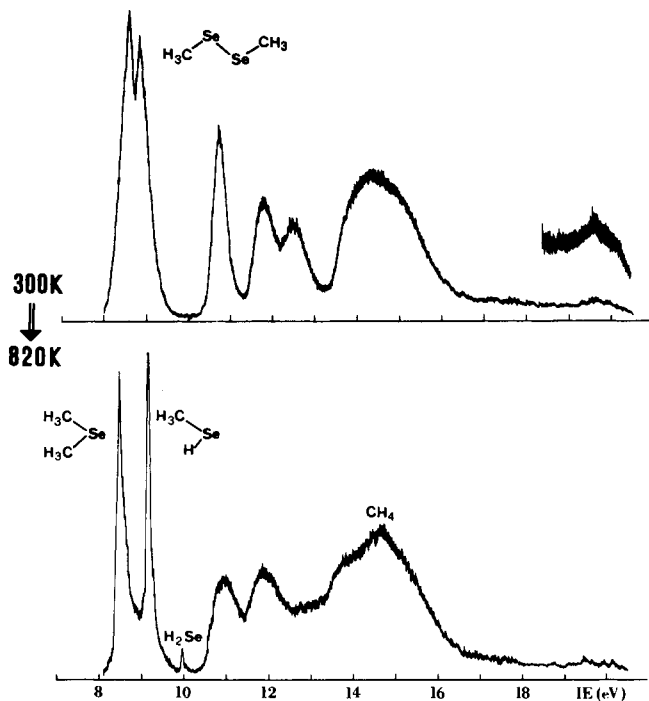
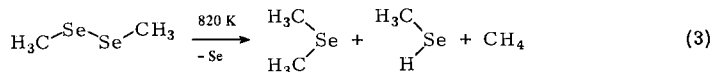


Abb. 2. PE-Spektren von Dimethyl-diselenid bei 300 K und bei 820 K

Die Diisopropyl-diselenid-Thermolyse (Abb. 1) entspricht dem Reaktionsprototyp (2) für solche Diselenide, deren Alkylreste mindestens eine  $\beta$ -ständige C-Methylgruppe enthalten. Das 2-Propanselenol läßt sich zusätzlich massenspektroskopisch durch seinen Molekülpeak bei  $m/e = 133$  mit ausgeprägtem Se-Isotopenmuster nachweisen. Bei höheren Zersetzungstemperaturen nimmt die Intensität seiner PE-Bande bei 8.78 eV ab, diejenige von  $H_2Se$  bei 9.95 eV<sup>12)</sup> sowie die von Propen mit Schwingungsfinestruktur bei 9.75, 9.90 und 10.05 eV zu.

Das Dimethyl-diselenid zeigt als „Grundkörper“ ohne  $\beta$ -ständige C-Methylgruppe einen von (2) abweichenden Zerfall (Abb. 2).



Bei 78-K-Kondensation aller Pyrolyseprodukte und fraktionierendem Verdampfen lassen sich ferner kleine Mengen Ethen und  $H_2Se$  PE-spektroskopisch nachweisen. Die Thermolyse wurde zusätzlich massenspektroskopisch untersucht (vgl. Exp. Teil): Molekülpeaks bei  $m/e = 109$  und 95 mit Se-Isotopenmuster bestätigen Dimethyl-selenid<sup>13)</sup> und Methanselenol. Für Selenoformaldehyd, der auch in anderen Zersetzungsreaktionen gesucht<sup>2,14)</sup> und dessen Ionisierungsmuster nach PNO/CEPA vorausberechnet

wurde<sup>15)</sup>, fand sich kein Hinweis. Wie für 2-Propansele-  
 nol beim Erhitzen auf Temperaturen  $>850$  K abnehmende PE-Bandenintensität beobachtet, während die von  $\text{H}_2\text{Se}$  bei 9.95 eV zunimmt.

## B. Dialkyl-sulfide und Dialkyl-disulfide

Die PE-Spektren von Verbindungen  $\text{RS}_n\text{R}$  sind mehrfach zugeordnet worden<sup>16)</sup>; PE-spektroskopisch optimierte Thermolysen von Di-*tert*-butyl- und Diisopropyl-disulfiden finden sich vorveröffentlicht<sup>3)</sup>. Hier sei daher als Beispiel die Diisopropyl-sulfid-Pyrolyse vorgestellt, die im niedrigsten thermischen Reaktionskanal ohne Nebenprodukte zu Propen (vgl. Abb. 1) und  $\text{H}_2\text{S}$  führt (Abb. 3).

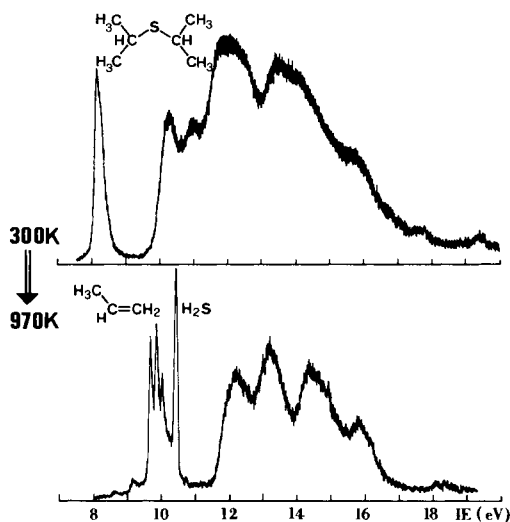
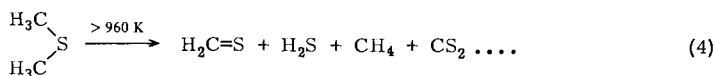


Abb. 3. PE-Spektren von Diisopropyl-sulfid bei 300 K und 970 K

In ähnlich glatter Thermolyse (1) zerfallen unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung Di-*tert*-butyl-sulfid bei 920 K in Isobuten und Diethyl-sulfid, bei 1000 K in Ethen (1). Aus Dimethyl-sulfid können sich nicht beidseitig Olefine bilden; seine vollständige Zersetzung erfordert mehr als 1170 K, und es entsteht eine Vielzahl von Produkten<sup>8)</sup>: Ab 960 K treten die nadelförmigen PES-Banden von  $\text{H}_2\text{S}$ , von Thioformaldehyd ( $IE_1 = 9.34$  eV<sup>17)</sup>) sowie geringer Mengen  $\text{CS}_2$ <sup>18)</sup> auf; des weiteren erkennt man zwischen 13 und 16 eV den breiten  $\text{CH}_4$ -Ionisationshügel (4).



Ethylmethyl-sulfid zersetzt sich ebenfalls erst oberhalb 1100 K vollständig und liefert neben Ethylen,  $\text{H}_2\text{S}$  und Thioformaldehyd auch  $\text{CS}_2$  und  $\text{CH}_4$ . Ethylen-sulfid benötigt die höchste beobachtete Zersetzungstemperatur: trotz seines geringen Innenwinkels

✗ CSC von nur 48,8°<sup>19)</sup> erweist sich dieses Molekül als unerwartet stabil; erst oberhalb 1200 K entstehen Ethylen, Acetylen und CS<sub>2</sub>.

Abschließend seien in Tab. 1 nochmals die zur vollständigen thermischen Zersetzung von Dialkyl-sulfiden benötigten Ofentemperaturen zusammengefaßt und zugleich denen für die nachstehend diskutierten Dialkyl-disulfide gegenübergestellt.

Tab. 1. Benötigte Ofentemperaturen für die vollständige thermische Zersetzung von Dialkyl-sulfiden und -disulfiden

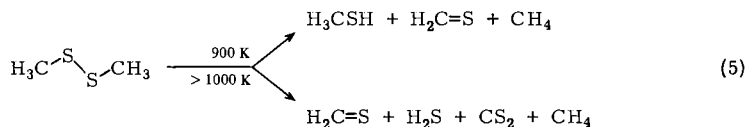
R	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}=\text{C}- \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CH}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}=\text{C}- \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}=\text{C}- \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
T(RSR) (K)	1270	1170	1170	1000	– a)	970	920
T(RSSR) (K)	– a)	1100	– a)	840	790	770	690

a) Nicht vermessen.

Wie ersichtlich zersetzen sich Dialkyl-sulfide mit  $\beta$ -ständigen Methylgruppen unterhalb von 1100 K in Olefin und H<sub>2</sub>S, während alle Derivate mit Substituenten –CH<sub>3</sub> und >CH<sub>2</sub> erhebliche thermische Stabilität aufweisen und bei heller Rotglut schließlich in Produktgemische zerfallen.

Ähnliche PES-Befunde (Abb. 3) liefern die Thermolysen von Dialkyl-disulfiden<sup>3)</sup>, zusätzlich scheidet sich jeweils außerhalb der Ofenzone an der Wand des Zersetzungsrohres elementarer Schwefel ab (1). Ein Vergleich der Zersetzungstemperaturen (Tab. 1) ergibt, daß diejenigen gleichsubstituierter Derivate RSSR etwa 200 K unter denen von RSR liegen und ebenfalls mit Größe und Verzweigungsgrad der Alkylreste sinken.

Dimethyl-disulfid, das erste Glied der homologen Reihe zerfällt wiederum bei der höchsten hier beobachteten Ofentemperatur (5): Die ersten Änderungen des PES-Bandenmusters werden bei 850 K beobachtet, bei 900 K erkennt man außer H<sub>2</sub>S die voneinander getrennten Nadeln von Thioformaldehyd ( $IE_1 = 9.34 \text{ eV}^{10,17}$ ; vgl. auch seine feinstrukturierte Bande bei 12 eV) sowie von Methanthiol ( $IE_1 = 9.44 \text{ eV}^{13}$ ). Schließlich erscheinen ab etwa 1070 K die scharfen PES-Banden von CS<sub>2</sub> sowie der breite Hügel von CH<sub>4</sub> zwischen 13 und 16 eV.

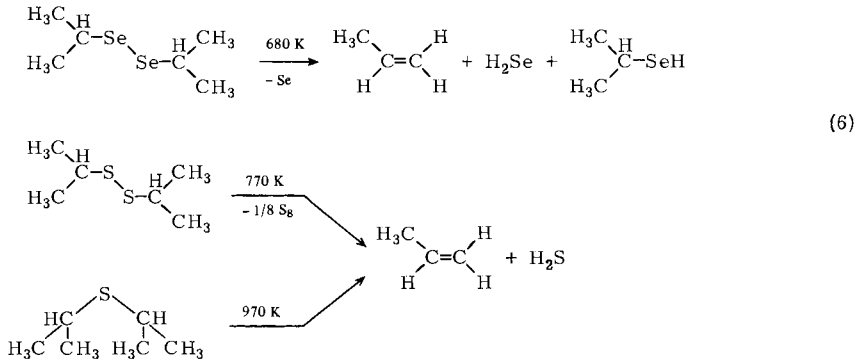


Im Gegensatz zu Dimethyl-diselenid, das unter sonst gleichen Bedingungen bei etwa 100 K niedrigerer Temperatur zerfällt (3), wird kein Dimethyl-sulfid, wohl aber Thioformaldehyd beobachtet.

### C. Möglicher Reaktionsverlauf und Kurzwegpyrolyse

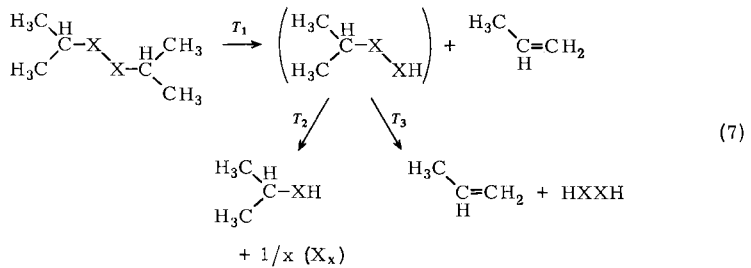
Alle untersuchten Dimethyl-chalkogenide H<sub>3</sub>C – X<sub>n</sub> – CH<sub>3</sub> zersetzen sich erst bei hohen Temperaturen und dann zu Produktgemischen wechselnder Zusammensetzung –

vermutlich deshalb, weil die C<sub>1</sub>-Alkylreste nicht unmittelbar Olefine bilden können. Weisen die Substituenten Ketten von zwei oder mehr C-Zentren auf, so werden bei weit niedrigeren Zersetzungstemperaturen und ohne Nebenprodukte einheitliche Reaktionskanäle durchlaufen, z. B. bei den Isopropyl-Derivaten (6).

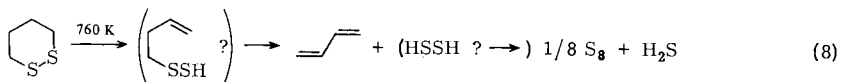


Der Vergleich zeigt, daß die Temperaturen um 90 K sowie um 200 K ansteigen, und vor allem, daß bei sonst gleichen Produkten im Fall des Diisopropyl-diselenids das 2-Propan-selenol als Hauptprodukt auftritt (Abb. 1). Ist der Ablauf dieser Thermolysen vergleichbar? Tritt in allen Fällen ein ähnliches kurzlebiges Zwischenprodukt auf?

Ausgangspunkt weiterführender Überlegungen ist das unerwartete Auftreten des 2-Propan-selenols, welches erst bei höherer Temperatur zerfällt und für dessen Entstehen sowie Abreaktion sich (7) als Annahme anbietet.

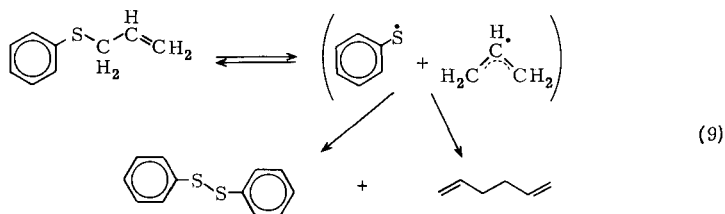


Der Vorschlag (7) ist mit Literaturbefunden in Einklang: Bei der Pyrolyse von Di-*tert*-butyl-disulfid läßt sich HSSH, welches an Glasoberflächen zu H<sub>2</sub>S +  $\frac{1}{8}$  S<sub>8</sub> abreaktieren kann, zusammen mit Isobuten präparativ isolieren<sup>6)</sup>. Die Pyrolyse von 1,2-Dithian liefert als organische Hauptkomponente 1,3-Butadien<sup>2)</sup> (8).



Andererseits wären nach landläufigen Vorstellungen manche Befunde bei Sulfid-Pyrolysen mit radikalischer Spaltung einleuchtender zu interpretieren (9).

Zu bedenken sind allerdings die hohe Zersetzungstemperatur, das Fehlen eines  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffs auf der Phenylseite sowie die Stabilität der gebildeten Radikale.



Weitere Thermolyseversuche seien der Vollständigkeit halber angeführt: Ethan- oder 2-Methyl-2-propanthiole zersetzen sich bei Temperaturen von 870 K oder von 800 K ohne Nebenprodukte zum entsprechenden Olefin und  $\text{H}_2\text{S}$ . In beiden Fällen liegen die Zersetzungstemperaturen oberhalb der für die Dialkyl-disulfid-Pyrolysen erforderlichen. Übertragen auf das Formelschema (7) bedeutet dies, daß  $T_3 < T_2$  sein muß, d. h. im Fall des Schwefel-Derivates die Abspaltung von HSSH begünstigt wäre – im Gegensatz zum PE-spektroskopisch nachgewiesenen 2-Propanselenol bei der Diisopropyl-diselenid-Zersetzung ( $T_3 > T_2$ ).

Eine vielfach bewährte Methode zum Nachweis kurzlebiger Zwischenprodukte ist die Kurzwegpyrolyse am PE-Spektrometer<sup>4</sup>. Beim Leybold-Heraeus-Instrument steht in nur 2 cm Abstand von der Meßzone ein bis 1500 K heizbarer Elektronenstoß-Ofen zur Verfügung<sup>4</sup>. Die Wiederholung der Diisopropyl-disulfid-Pyrolyse erfolgte zugleich bei niedrigerem Dampfdruck von etwa  $10^{-5}$  mbar (Abb. 4).

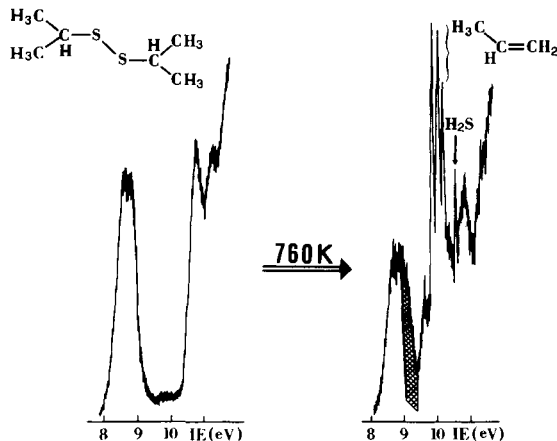


Abb. 4. PE-Spektren (8 bis 12 eV) von Diisopropyl-disulfid sowie von seinem Pyrolysegemisch bei 760 K. (Die schwingungsfeinstrukturierte Bande von Propen sowie die Ionisationsnadel von  $\text{H}_2\text{S}$  sind markiert; die schraffierte Fläche deutet die Bandenverbreiterung an. HSSH könnte enthalten sein.)

Bei der Kurzwegpyrolyse von Diisopropyl-disulfid entsteht mehr Propan als  $H_2S$  (Abb. 4). Die infolge der Thermolyse in ihrer Intensität abnehmende erste Ionisationsbande von Diisopropyl-disulfid ist deutlich verbreitert (Abb. 4: schraffierte Fläche). Anhand von Formelschema (7) bietet sich folgende Interpretation an: Das Derivat RSSR wird unter Bildung von Propen zersetzt; Zersetzungsprodukt könnte das Isopropyl-hydrodisulfid  $(CH_3)_2CH-SSH$  sein, dessen Ionisierungsenergie anhand des Vergleichs (10) im schraffierten Bereich um 9.1 eV (Abb. 4) zu erwarten ist.

$$\begin{array}{cccc}
 \text{HSSH} & \text{H}_3\text{C-SSH} & \text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-SSH} & \\
 IE_1 & 10,01^{20)} & 9,58^{21)} & 9,4^{21)} \quad (\text{eV})
 \end{array} \quad (10)$$

Wenn auch die präsentierte PE-spektroskopische Evidenz für  $(CH_3)_2CH-SSH$  nicht überbewertet werden soll, so würden sich zahlreiche experimentelle Befunde widerspruchslös erklären lassen: das vermutlich weniger stabile Isopropyl-hydrodiselenid spaltet bei der Pyrolysetemperatur bereits Selen zum eindeutig nachweisbaren Selenol ab (Abb. 1). Demgegenüber wird bei keiner Zersetzung eines Dialkyl-disulfids das entsprechende Thiol  $R-SH$  beobachtet, obwohl es erst bei höherer Temperatur zerfallen würde. Versuche, HSSH als kurzlebige Pyrolyseprodukt bei Verbindungen mit einem geeigneten „PES-Ionisationsfenster“ eindeutig nachzuweisen, sind beabsichtigt.

Für die Untersuchungen wurde von der *Universität Frankfurt* und dem *Land Hessen* das neue PE-Spektrometer zur Verfügung gestellt. Für zusätzliche Förderung danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

Diisopropyl-diselenid<sup>22)</sup>: 32 g rotes Selen werden in einer Lösung von 16 g Natriumhydroxid und 25 g Natrium-formaldehydsulfoxylat (Rongalit) in 250 ml Wasser vollständig gelöst. Anschließend gibt man 22 ml Diisopropylsulfat zu und kocht ca. 1 h. Das entstehende rote Öl wird mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat erfolgt die Reinigung durch fraktionierende Destillation; Ausb. 40%. Die Reinheit des übelriechenden Präparates wurde massen- und PE-spektroskopisch sichergestellt.

*Dimethyl-diselenid* wird analog Lit.<sup>22)</sup> aus Dimethylsulfat, rotem Selen und Natrium-formaldehydsulfoxylat gewonnen. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierende Destillation bei  $10^{-5}$  bar in einer Hochvak.-Apparatur. Vor der Geruchsbelästigung durch beide Präparate wird gewarnt.

Alle Dialkyl-sulfide und -disulfide sind käuflich, wurden durch Destillation i. Vak. gereinigt und spektroskopisch charakterisiert.

Für die Überlassung der Alkanthiole danken wir Prof. *W. Ried* (Univ. Frankfurt).

*Durchführung der Thermolysen*: Nach dem Evakuieren der an das PE-Spektrometer angeschlossenen Apparaturen über dessen Vakuumpumpe werden ab etwa 500 K Ofentemperatur in 50-K-Schritten die Reaktionsintervalle jeweils auf  $\pm 20$  K optimiert. Anschließend wird für die vollständige qualitative Analyse das optimierte Reaktionsprodukt bei konstanten Bedingungen in einer 77-K-Kühlfalle abgefangen. Nach etwa 2–3 h Betriebszeit wird das auskondensierte Reaktionsprodukt fraktionierend verdampft und PE-spektroskopisch analysiert. Auf diese Weise gelingt es, die einzelnen Reaktionsprodukte in reiner Form PE-spektroskopisch und massenspektroskopisch zu charakterisieren.



*Photoelektronen-Spektren* werden mit einem Perkin-Elmer PS 16 und die Kurzwegpyrolyse-Spektren mit einem Leybold-Heraeus UPG 200 mit Elektronenstoß-Heizung aufgenommen. Alle PE-Spektren werden jeweils mit den Ionisierungsbanden  ${}^2P_{3/2}(\text{Xe}) = 12.13 \text{ eV}$  und  ${}^2P_{3/2}(\text{Ar}) = 15.76 \text{ eV}$  kalibriert.

*Massenspektren* registriert ein MAT CH 7, an dessen Schubstange über ein Präzisionsventil die vorstehend beschriebene PES-Pyrolyseapparatur angeschlossen wird. Die Pyrolyse erfolgt bei  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  in einem Quarzrohr vor der Ionenquelle des Massenspektrometers.

- 1) 22. Mitteil.: *S. Mohmand, T. Hirabayashi und H. Bock*, Chem. Ber. **114**, 2609 (1981).
- 2) Teil der Dissertation *S. Mohmand*, Univ. Frankfurt 1981.
- 3) Vorläufige Mitteil.: *H. Bock und S. Mohmand*, Angew. Chem. **89**, 105 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 104 (1977); vgl. auch *H. Bock, B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand und P. Rosmus*, Nachr. Chem. Techn. Lab. **26**, 634 (1978).
- 4) Vgl. die Zusammenfassung von *H. Bock und B. Solouki*, Angew. Chem. **93**, 425 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 427 (1981), und dort zit. Lit.
- 5) Vgl. *R. F. C. Brown*, Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, Academic Press, New York 1980, und dort zit. Lit.
- 6) *G. Martin und N. Barroeta*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1976**, 1423, und dort zit. Lit.
- 7) *T. Miyashita, M. Matsuda und M. Iino*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 3230 (1975), und dort zit. Lit.
- 8) *H. W. Kroto und R. J. Suffolk*, Chem. Phys. Lett. **15**, 545 (1972), sowie *H. W. Kroto, B. M. Landsberg, R. J. Suffolk und A. Vodden*, ebenda **29**, 265 (1974).
- 9) *H. Bock, B. Solouki, S. Mohmand, E. Block und L. K. Revelle*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 287.
- 10) *E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken, P. F. Sherwin, H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand und B. Solouki*, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- 11) *G. Tschmutowa und H. Bock*, Z. Naturforsch. Teil B **31**, 1616 (1976).
- 12) *J. Delwiche, P. Natalis und J. E. Collin*, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. **5**, 443 (1970).
- 13) *S. Cradock und R. A. Whiteford*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **2** **1972**, 281.
- 14) Dissertation *S. Aygen*, Univ. Frankfurt 1981.
- 15) *P. Rosmus, S. Aygen und H. Bock*, unveröffentlicht.
- 16) Vgl. z. B. *H. Bock und G. Wagner*, Angew. Chem. **84**, 119 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 150 (1972), sowie Chem. Ber. **107**, 68 (1974).
- 17) *B. Solouki, P. Rosmus und H. Bock*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6054 (1976).
- 18) Vgl. z. B. *D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle*, Molecular Photoelectron Spectroscopy, S. 98f., Wiley-Interscience, London 1970.
- 19) *A. Senning*, in Sulfur in Organic and Anorganic Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York 1973.
- 20) *B. Solouki und H. Bock*, Inorg. Chem. **16**, 665 (1977); vgl. auch *G. Wagner und H. Bock*, Chem. Ber. **107**, 68 (1974).
- 21) *L. S. Levitt und C. Párkányi*, Int. J. Sulfur Chem. **8**, 329 (1973).
- 22) *M. L. Bird und F. Challenger*, J. Chem. Soc. **1942**, 570.

[134/81]