

Schwefelextrusion aus 3*H*-1,2-Dithiol-3-iminen: Isolierung und Molekülstruktur von 2-(Arylimino)-2*H*-thieten; Synthese von 1,1-Diamino-1-propen-3-thionen

Joachim Goerdeler*^a, Mohammad Yunis^a, Heinrich Puff^b
und Albrecht Roloff^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie^a und
Anorganisch-Chemisches Institut^b der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 6. Mai 1985

Aus einigen 1,2-Dithiol-3-iminen (**1**, **3**) wurde mittels Tributylphosphan ein Schwefelatom entfernt. In zwei Fällen erhielt man hierbei die recht stabilen 2-Imino-2*H*-thiete **2**, deren Molekülstruktur durch Röntgenanalyse gesichert wurde. In einem anderen Fall, der kein einheitliches Reaktionsprodukt lieferte, wurden nach Abfangen mit sekundären Aminen ungesättigte Diaminothioketone **4** isoliert.

Sulfur Extrusion from 3*H*-1,2-Dithiol-3-imines: Isolation and Molecular Structure of 2-(Arylimino)-2*H*-thietes; Synthesis of 1,1-Diamino-1-propene-3-thiones

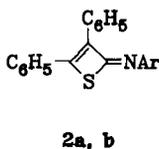
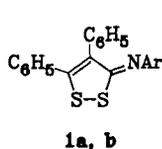
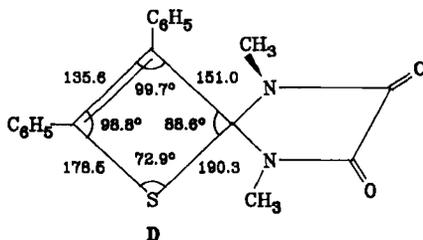
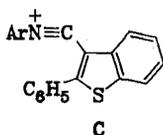
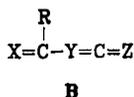
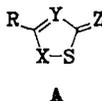
From some 1,2-dithiol-3-imines (**1**, **3**) tributylphosphane eliminated one sulfur atom. In two cases resulted the rather stable 2-imino-2*H*-thietes **2**, the structure of which was proven by X-ray analysis. In another case, which gave unidentified mixtures, unsaturated diamino thioketones **4** were isolated by trapping with secondary amines.

Schwefelextrusion aus Heterocyclen vom Typ **A** diente in vielen Fällen zur Herstellung von Acylheterocumulenen **B**¹⁾. Auch die in dieser Arbeit verwendeten Iminodithiole geben an Tributylphosphan leicht ein Schwefelatom ab. Verbindungen vom Typ **B** wurden hierbei jedoch nicht gebildet. Vielmehr erhielten wir aus **1** die Iminothiete **2**, deren Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde. Es ist möglich, aber nicht nachgewiesen, daß hierbei primär (Thioacyl)ketenimine entstehen, die dann schnell cyclisieren. Auch in Gegenwart von überschüssigem Amin wurden jedoch die Thiete **2** erhalten.

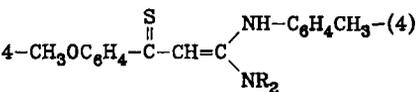
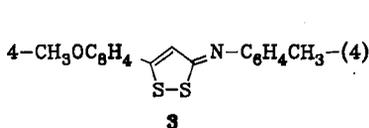
Die Isolierung von viergliedrigen Ringen aus Heterocyclen vom Typ **A** ist bisher einmalig²⁾. Zum Beispiel geben die ähnlichen 5-Iminoisothiazol-Derivate isolierbare Imidoylketenimine³⁾, 1,2-Dithiol-3-one spektroskopisch nachgewiesene (Thioacyl)ketene^{4,5)} (im letzten Fall wurde allerdings eine Ausnahme beobachtet⁵⁾; auch zeigten neuerdings spektroskopische Untersuchungen beim — anders hergestellten — Benzoyl(thiobenzoyl)keten ein Vorwiegen der Thieton-Form⁶⁾.

Im vorliegenden Fall scheint die Thiet-Form gegenüber der Heterocumulenen-Form thermodynamisch bevorzugt zu sein: Nachträgliche Umlagerung oder Einstellung eines Gleichgewichts wurden nicht beobachtet.

Ausgehend vom Dithiol **3** wurden unter den gleichen Extrusionsbedingungen schnell dunkelbraune ölige Gemische erhalten. Gab man jedoch zur Lösung von **3** zuerst überschüssiges Amin, dann Phosphan, erhielt man in guter Ausbeute die Thioketone **4**.



1,2	Ar
a	C ₆ H ₅
b	4-CH ₃ C ₆ H ₄



4	R bzw. R R
a	C ₂ H ₅
b	-[CH ₂] ₆ -

Die Zwischenstufen sind unbekannt. Danach scheint die Anwesenheit von zwei C-Arylresten für die Gewinnung von stabilen Iminothieten von Bedeutung zu sein.

Die Stabilisierung von einfachen Thieten durch solche Reste wurde schon früher festgestellt⁷⁾. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die beiden einzigen bisher isolierten Iminothiete andere Substituenten (Aminogruppen) tragen. Sie wurden durch Cycloaddition von (*p*-Tolylsulfonyl)isothiocyanat und substituierten Aminoalkinen erhalten^{8,9)}. Gleichgewichte oder Umlagerungen wurden auch bei ihnen nicht beobachtet.

Die Thiete **2** bilden gelbe bis orangefarbene, geruchlose, auf der Heizbank scharf schmelzende Kristalle; die Schmelze erstarrt beim Abkühlen nur teilweise. Sie sind bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt haltbar und auch thermisch einige Zeit belastbar. Eine Probe von **2b**, 15 min auf 140°C erhitzt, war danach fast unverändert (Farbe, DC, IR). Die Lösung von **2b** in Tetrachlormethan bleibt mindestens fünf Tage unverändert (IR), während in Methanol/Dichlormethan allmählich Veränderung eintritt (DC). — Sowohl Osmometrie als auch Massenspektrum bestätigen den monomeren Zustand.

Tab. 1. Massenspektren der Thiete **2a, b**

<i>m/z</i>	2a	%	<i>m/z</i>	2b	%	Deutung
313		89	327		94	M ⁺⁺
312		100	326		100	(M - H) ⁺
281		4	295		12	(M - S) ⁺⁺
280		12	294		17	(M - HS) ⁺
210		24	210		28	(M - ArNC) ⁺⁺
204		15	218		18	(M - SC ₆ H ₅) ⁺
178		43	178		90	(M - ArNCS) ⁺⁺

Tab. 2. IR- und NMR-Spektren

Verb.	IR (cm ⁻¹)	NMR (δ-Werte in CDCl ₃)
1b	1578 (Sch 1585), 1562 s, 1548 s, 1490 m-s, 1470 m (CH ₂ Cl ₂)	¹³ C: 21.1, 119.7, 127.9, 128.2, 128.6, 128.9, 129.7, 130.3, 130.9 (132.4?), 133.9, 134.3, 134.5, 150.0, 156.8, 169.8
2a	1685 s, 1575 s (Sch 1585, 1560, 1555), 1475 s, 1430 m-s, 1330 m, 1220 m (KBr)	¹³ C: 121.8, 126.2, 128.2, 128.3, 128.4, 128.7, 128.8, 129.2, 131.0, 131.4, 132.2, 146.9
2b	1675 (Sch 1690) s, 1590 m, 1570 s, 1555 m, 1485 m-s, 1430 m, 1330 w-m (CHCl ₃)	¹ H: 2.36 s, 7.0-7.9 m ¹³ C: 21.0, 121.8, 128.1, 128.3, 128.6, 128.7, 128.9, 129.8, 130.8, 131.4, 132.3, 136.1, 144.4, 147.1, 151.0 (159.4?)
4a	2960-2830, 2700-2400 Mulde, 1590 s, 1560 s, 1520 m-s, 1500 m, 1370 m, 1235 s (CCl ₄)	¹ H: 1.11 t (6), 2.33 s (3), 3.30 q (4), 3.80 s (3), 6.49 s (1), 6.7-7.9 m (8), 14.44 s (NH)
4b	3000, 2945, 2850, 2700-2480 Mulde, 1590 s, 1560 s, 1525 m-s, 1500 m-s, 1430 m, 1370 m, 1300 m, 1220-1200 s (CHCl ₃)	¹ H: 1.56 s (etwas breit, 6), 2.32 s (3), 3.27 s (breit, 4), 3.81 s (3), 6.44 s (1), 6.7-7.9 m (8), 14.42 s (NH) ¹³ C: 21.0 (CH ₃ C ₆ H ₄), 24.1 (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 25.5 (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 49.9 (CH ₂ N), 55.4 (CH ₃ O), 104.5 (CH=), 113.2, 122.2, 128.6, 130.1 (CH von Ar), 134.9, 136.5, 142.6, 160.6 (C von Ar), 162.2 (=CN ₂), 194.7 (C=S)

Im Massenspektrum (Tab. 1) ist der Basispeak (M - H)⁺ charakteristisch, er wird auf das Thiophen-Derivat **C** zurückgeführt. Durch Stärke weiter auffallend sind der Molekülpeak und das Bruchstück (M - ArNCS)⁺⁺ (Tab. 1).

Im IR-Spektrum tritt die starke Imin-Bande bei 1680 cm⁻¹ hervor; sie liegt um ca. 130 cm⁻¹ höher als beim Ausgangsmaterial (Tab. 2). Eine Ketenimin-Bande fehlt, auch bei einer vorerhitzten Probe (s. o.). - Die ¹³C-NMR-Spektren sind wegen eines Signaldefizits nicht problemlos.

Die Verbindungen ergeben in Ethanol mit Silbernitrat hellgelbe Niederschläge.

Bei den Verbindungen **4** handelt es sich um gelbe, kristalline beständige Substanzen, die keine Anzeichen von SH- oder CH-Tautomerie in Lösung erkennen lassen.

Eine Anordnung mit vertauschtem S und N (ein gut bekannter vinyloger Thioharnstoff-Typ¹⁰⁾ wird wegen der starken Wasserstoff-Brücke in **4** [¹H-NMR: 14.4 ppm, IR: 2700 bis 2400 cm⁻¹ (!)] für unzutreffend gehalten. Die Löslichkeiten in Säuren und Basen haben die Verbindungen **4** mit einer schon früher beschriebenen Verbindung des gleichen Typs¹¹⁾ gemeinsam.

Strukturanalyse des Thiets **2b**

Von der Verbindung **2b** wurde eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt; die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 3 angegeben.

Wie aus der stereographischen Zeichnung (Abb. 1) zu ersehen, ist der zentrale Vierring planar, die Winkelsumme beträgt exakt 360.0°. Die angrenzenden Atome N5, C13 und C19 sowie das Atom C6 des Tolyrestes, ferner bemerkenswerterweise auch die auf der entgegengesetzten Seite der Arylreste liegenden Atome C9, C12, C16 und C22 erheben sich nur recht wenig (5 bis maximal 45 pm), und zwar stets in der gleichen Richtung, aus dieser Ebene.

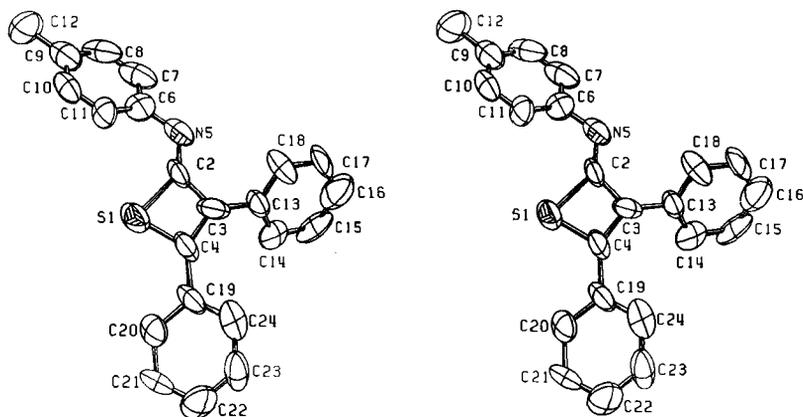


Abb. 1. Molekülstruktur der Verbindung **2b** (Stereobild).

Bindungslängen (pm): S(1)–C(2) 184.6(12), C(2)–C(3) 145.4(18), C(3)–C(4) 136.4(17), C(4)–S(1) 177.3(14); C(2)–N(5) 124.9(15), C(3)–C(13) 145.0(16), C(4)–C(19) 147.6(17), N(5)–C(6) 142.5(16).

Bindungswinkel (°), Scheitelatom in der Mitte: C(2)–S(1)–C(4) 71.4(6), S(1)–C(2)–C(3) 92.5(9), C(2)–C(3)–C(4) 97.1(12), C(3)–C(4)–S(1) 99.0(11); S(1)–C(2)–N(5) 134.1(11), C(2)–N(5)–C(6) 121.4(12), N(5)–C(2)–C(3) 133.2(12), C(2)–C(3)–C(13) 127.9(12), C(4)–C(3)–C(13) 134.3(13), C(3)–C(4)–C(19) 136.7(13), S(1)–C(4)–C(19) 124.0(10).

Alle drei Arylreste sind um die Achsen C6–C9, C13–C16 bzw. C19–C22 gegenüber der durch den Vierring festgelegten Ebene verdreht. Im Vergleich mit den Daten des Thiets **D**¹²⁾ ist die höhere Winkeldeformation an S1 und C3 zu erkennen, bedingt durch die Abwandlung an C2. Der Abstand S1–C2 ist deutlich größer als S1–C4. Im Zusammenhang mit dem recht kurzen C=N-Abstand (124.9(15) pm) kann auf geringe Resonanzbeteiligung von $-\text{S}^{\oplus}=\overset{\text{N}^{\ominus}}{\text{C}}-$ ge-

geschlossen werden. Die Verkürzung des Abstandes C2—C3 im Vergleich mit **D** ist mit der Nachbarschaft von zwei sp²-hybridisierten C-Atomen verständlich. Die (etwas erhöhte) Länge der C=C-Doppelbindung ist in **2b** und **D** annähernd gleich. Die diagonalen Abstände S1 ... C3 (240.0(15) pm) und C2 ... C4 (211.3(20) pm) sind relativ kurz.

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter $U_{eq}^a)$ von **2b**

ATOM	X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	0.38893(41)	0.20715(52)	0.98616(20)	0.097(3)
C(2)	0.3367(14)	0.3142(15)	0.90700(68)	0.068(10)
C(3)	0.4799(14)	0.3778(18)	0.91580(71)	0.097(13)
C(4)	0.5399(15)	0.3108(18)	0.97576(85)	0.119(14)
N(5)	0.2249(12)	0.3227(12)	0.86087(50)	0.066(8)
C(6)	0.0997(14)	0.2397(14)	0.86329(71)	0.061(10)
C(7)	0.0168(16)	0.1891(17)	0.80055(64)	0.076(11)
C(8)	-0.1057(16)	0.1092(17)	0.80054(74)	0.083(11)
C(9)	-0.1508(16)	0.0754(15)	0.86084(70)	0.068(11)
C(10)	-0.0666(15)	0.1289(12)	0.92298(59)	0.055(9)
C(11)	0.0560(13)	0.2100(13)	0.92505(59)	0.053(9)
C(12)	-0.2873(16)	-0.0108(16)	0.85866(80)	0.088(13)
C(13)	0.5365(13)	0.4662(14)	0.86749(59)	0.051(9)
C(14)	0.6666(15)	0.4288(13)	0.85044(74)	0.060(11)
C(15)	0.7161(15)	0.5116(20)	0.79923(85)	0.084(14)
C(16)	0.6366(19)	0.6246(23)	0.77306(81)	0.108(17)
C(17)	0.5111(20)	0.6572(14)	0.78949(74)	0.086(12)
C(18)	0.4615(15)	0.5784(13)	0.83620(60)	0.064(10)
C(19)	0.6846(14)	0.3018(15)	1.02134(58)	0.059(10)
C(20)	0.7156(13)	0.1885(13)	1.06653(55)	0.053(9)
C(21)	0.8532(14)	0.1733(14)	1.10830(53)	0.054(9)
C(22)	0.9546(15)	0.2762(16)	1.10742(67)	0.076(12)
C(23)	0.9224(17)	0.3922(15)	1.06422(60)	0.071(11)
C(24)	0.7888(16)	0.4072(13)	1.02214(60)	0.056(10)

^{a)} U_{eq} entspricht einem Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix.

Wir danken Herrn Dr. G. Eckhardt, Bonn, für Hilfe bei der Massenspektrometrie.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heizbank, 3 s nach Aufstreuen der Substanz. — MS: Kratos MS 30. — IR: Perkin-Elmer 021 und 237. — ¹H-NMR und ¹³C-NMR: In CDCl₃ (Bruker WH 90). — UV: In Ethanol (Cary 17).

I. Herstellung der Verbindungen 1–4

1) 3-(Methylthio)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-iodid: 0.86 g (3.00 mmol) 4,5-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion und 1.63 g (11.5 mmol) Methyljodid wurden in 25 ml 1-Propanol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Dithiol ging zuerst in Lösung, später fiel das Dithioliumiodid aus. Ausb. 1.16 g (90%) orangefarbene Prismen, Schmp. ca. 230°C (Zers.). Die Verbindung wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt; sie ist in der Lit. kurz erwähnt¹³⁾.

2) 5-(4-Methoxyphenyl)-3-(methylthio)-1,2-dithiolium-iodid: Die Verbindung wurde nach Lit.^{14a)}, jedoch in 1-Propanol statt Isobutylacetat, hergestellt. Ausb. 68% dunkelgelbe Kristalle, Schmp. ca. 198°C (Zers.) (Lit.^{14a)} 189°C).

3) 4,5-Diphenyl-3-(phenylimino)-3H-1,2-dithiol (**1a**): 1.00 g (2.30 mmol) des Dithioliumiodids unter 1) und 1.50 g (16.0 mmol) Anilin wurden in 40 ml 1-Propanol 10 min unter

Rückfluß erhitzt. Dabei ging das Salz unter Methanthiol-Entwicklung in Lösung. Nach Abkühlen wurden 0.76 g (95%) **1a** isoliert. Gelbe Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 174°C (Lit.¹³) 173°C).

4) 3-(4-Methylphenylimino)-4,5-diphenyl-3*H*-1,2-dithiol (**1b**): Analog **1a** wurden mit 4-Methylanilin in guter Ausbeute feine gelbe Nadeln (aus Tetrachlormethan), Schmp. 195°C, erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in Dichlormethan, mäßig in Aceton, wenig in Ethanol.

C₂₂H₁₇NS₂ (359.4) Ber. C 73.53 H 4.77 N 3.90

Gef. C 73.33 H 5.01 N 3.84 Molmasse 359

5) 5-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-methylphenylimino)-3*H*-1,2-dithiol (**3**): 5.00 g (13.5 mmol) des Dithioliumiodids unter **2**) und 5.00 g (47.0 mmol) 4-Methylanilin wurden in 200 ml Ethanol 25 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei ging alles in Lösung. Nach Abkühlen fiel **3** zum Teil aus, weiteres beim Einengen. Ausb. 2.72 g (68%) gelbe, rhombische Platten, Schmp. 135°C (Lit.^{14b}) 135°C).

6) 3,4-Diphenyl-2-(phenylimino)-2*H*-thiet (**2a**): 0.50 g (1.45 mmol) **1a** wurden in 30 ml absol. Acetonitril suspendiert, dann mit 0.40 g (2.00 mmol) Tributylphosphan in 5 ml CH₂Cl₂ tropfenweise versetzt. Dabei ging das Imin unter Braunfärbung in Lösung. Nach 45 min verdampfte man das Lösungsmittel i. Vak., nahm das zurückbleibende braune Öl in wenig Methanol auf und kühlte auf 0°C. Nach Anreiben fielen 0.35 g (77%) Kristalle aus, die aus Methanol orangefarbene Plättchen, Schmp. 124°C (Zers.), ergaben. **2a** ist leicht löslich in Aceton, Dichlormethan, mäßig in Toluol, Essigester, wenig in Petrolether.

C₂₁H₁₅NS (313.4) Ber. C 80.48 H 4.82 N 4.47 Gef. C 79.88 H 4.78 N 4.52

7) 2-(4-Methylphenylimino)-3,4-diphenyl-2*H*-thiet (**2b**): Analog **2a** wurden aus 0.30 g (0.84 mmol) **1b** und 0.30 g (1.50 mmol) Tributylphosphan 0.15 g (55%) orangegelbe Prismen, Schmp. 136°C, erhalten. – UV (lg ε): λ_{max} = 246 (4.41), 250 (4.40), 282 Sch (4.27), 350 (3.86), 425 nm (Sch) (3.69).

C₂₂H₁₇NS (327.4) Ber. C 80.70 H 5.23 N 4.29 Gef. C 80.29 H 5.18 N 4.34

8) 1-(Diethylamino)-3-(4-methoxyphenyl)-1-[(4-methylphenyl)amino]-1-propen-3-thion (**4a**): Zur Lösung von 0.40 g (1.10 mmol) **3** in 20 ml Dichlormethan wurde bei 0°C 5 ml Diethylamin gegeben, dann eine Lösung von 0.40 g (2.00 mmol) Tributylphosphan in 5 ml Dichlormethan getropft (Braunfärbung). Nach 10 min wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Das zurückbleibende Öl ergab beim Anreiben mit wenig Methanol 0.30 g (66%) gelbe Prismen, Schmp. ca. 105°C (Zers.), leicht löslich in Aceton und Dichlormethan, wenig in Ethanol. Die ethanolische Suspension geht mit 20proz. wäßriger Natronlauge in Lösung (hellgelb), desgleichen mit konz. Salzsäure (rotviolett). FeCl₃ in Ethanol färbt eine Probe grünschwarz.

C₂₁H₂₆N₂OS (354.5) Ber. C 71.15 H 7.39 N 7.90 Gef. C 70.83 H 7.45 N 7.82

9) 3-(4-Methoxyphenyl)-1-[(4-methylphenyl)amino]-1-piperidino-1-propen-3-thion (**4b**): 0.30 g (0.96 mmol) **3** in 20 ml Dichlormethan wurden mit 3 ml Piperidin und 0.30 g (1.50 mmol) Tributylphosphan analog **4a** umgesetzt. Der ölige braune Rückstand wurde mit Petrolether (40–60°C) und wenig Methanol angerieben. Ausb. 0.30 g (85%), nach Umkristallisieren aus Ethanol orangegelbe, feine Nadeln, Schmp. 165°C.

C₂₂H₂₆N₂OS (366.3) Ber. C 72.09 H 7.15 N 7.64 Gef. C 72.04 H 7.28 N 7.66

II. Strukturbestimmung von 2b^{*}

Elementarzelle: Monoklin, $a = 941.6(3)$, $b = 945.3(5)$, $c = 1980.1(10)$ pm, $\beta = 101.67(3)^\circ$, $V = 1.726 \text{ nm}^3$; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $Z = 4$, aufgrund raumchemischer Überlegungen¹⁵⁾ abgeschätzt; $M = 327.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $d_{\text{rel}} = 1.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.49 \text{ cm}^{-1}$.

Intensitäten: Automatisches Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator), Messung bei 193 K, Kristallgröße $0.33 \times 0.24 \times 0.10 \text{ mm}$, $\Theta \leq 30^\circ$; 4823 Reflexe, davon 1179 verwendet mit $\sigma(F)/F < 0.2$. Atomlagen: C, N, S mit Direkten Methoden (MULTAN 80¹⁶⁾), 400 starke Reflexe, $E > 1.2$, 5561 Triplett-Phasenbeziehungen), verfeinert mit anisotropen Temperaturfaktoren (SHELX¹⁷⁾); für H ideale Positionen (C-H-Abstand 108 pm) und ein gemeinsamer Temperaturfaktor berechnet. 222 verfeinerte Parameter, R -Wert ungewichtet 0.096, gewichtet 0.089 (mit $2.75/(\sigma^2(F) + 0.0005 F^2)$).

Die Zeichnungen wurden mit den Programmen KPLLOT¹⁸⁾ und ORTEP¹⁹⁾ erstellt. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 3081 K des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt.

^{*} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51274, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁾ Zusammenstellung: J. Goerdeler und M. Yunis, Chem. Ber. **118**, 851 (1985).

²⁾ Die Herstellung von Thietanen aus 1,2-Dithiolen mittels P^{III}-Verbindungen ist jedoch beschrieben: D. N. Harpp und J. G. Gleason, J. Org. Chem. **35**, 3259 (1970); J. Am. Chem. Soc. **93**, 2437 (1971); J. H. Schauble und J. D. Williams, J. Org. Chem. **37**, 2514 (1972).

³⁾ J. Goerdeler, A. Laqua und C. Lindner, Chem. Ber. **113**, 2509 (1980).

⁴⁾ J. Goerdeler und K.-H. Köhler, Tetrahedron Lett. **1976**, 2961.

⁵⁾ Dissertation K.-H. Köhler, Univ. Bonn 1979.

⁶⁾ C. Wentrup, H.-W. Winter, G. Gross, K.-P. Netsch, G. Kollenz, W. Ott und A. G. Biedermann, Angew. Chem. **96**, 791 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 800 (1984).

⁷⁾ Zusammenfassung: D. C. Dittmer, Stud. Org. Chem. **1979**, 130.

⁸⁾ Dissertation B. Wetzels, Univ. München 1971 (als Azetin-thion formuliert); Dissertation H.-G. Bäuch, Univ. Hamburg 1980 (Richtigstellung der Formel).

⁹⁾ E. Schaumann, J. Lindstaedt und W.-R. Förster, Chem. Ber. **116**, 509 (1983).

¹⁰⁾ J. Goerdeler, A. Laqua und C. Lindner, Chem. Ber. **107**, 3518 (1974); W. Walter und T. Fleck, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 670.

¹¹⁾ J. Goerdeler und W. Mittler, Chem. Ber. **96**, 944 (1963).

¹²⁾ H. Gotthardt und O. M. Huss, Acta Crystallogr., Sect. B **38**, 875 (1982).

¹³⁾ C. Paulmier, Y. Mollier und N. Lozac'h, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 2463.

¹⁴⁾ ^{14a)} B. Böttcher und A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1945). — ^{14b)} Y. Mollier und N. Lozac'h, Bull. Soc. Chim. Fr. **1961**, 614.

¹⁵⁾ W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Univ. Bonn 1982.

¹⁶⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, MULTAN 80: A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data, York 1980.

¹⁷⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.

¹⁸⁾ R. Hundt, KPLLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn 1979.

¹⁹⁾ C. K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.

[96/85]