

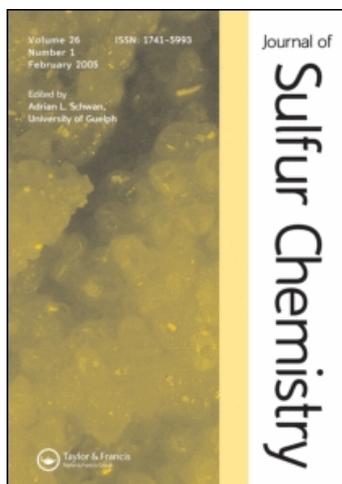
This article was downloaded by:

On: 25 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Sulfur Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926081>

Tetrathiooxalate-Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen

Paul Jeroschewski^a; Peter Hansen^a

^a Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Rostock, Buchbinderstr

To cite this Article Jeroschewski, Paul and Hansen, Peter(1986) 'Tetrathiooxalate-Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen', *Journal of Sulfur Chemistry*, 7: 1, 1 – 37

To link to this Article: DOI: 10.1080/01961778608082501

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/01961778608082501>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

TETRATHIOOXALATE – DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN

PAUL JEROSCHEWSKI und PETER HANSEN
*Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock,
DDR-2500 Rostock, Buchbinderstr. 1*

(Eingegangen am 9.7.1985)

Die Chemie der Tetrathiooxalate, die erst in den letzten Jahren zugänglich geworden sind, wird in einer Übersicht dargestellt. Tetrathiooxalate lassen sich durch Reduktion von Schwefelkohlenstoff entweder direkt als Salze darstellen oder ausgehend vom Reduktionsprodukt 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat über das 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-on als Dimethylester erhalten. Für die Bildung der verschiedenen Schwefelkohlenstoffreduktionsprodukte wird ein allgemeiner Reduktionsmechanismus vorgestellt. Die Salze der Tetrathiooxalsäure sind farbige kristalline Verbindungen mit geringer thermischer Stabilität. Sie ergeben mit Elektrophilen meist komplexe Produktgemische. Durch Reduktion des Tetrathiooxalatanions sind Derivate des Ethenetetrathiolats leicht zugänglich. Mit Schwermetallionen bildet das Tetrathiooxalatanion als vierzähliger Brückenligand Mehrkernkomplexe, die sich zum Teil durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit auszeichnen. Der Tetrathiooxalsäuredimethylester ist ein interessanter Synthesebaustein, der als 2π - und 4π -Komponente in Cycloadditionsreaktionen eine Vielzahl von Produkten bildet.

The chemistry of tetrathiooxalates which have been accessible since a few years is presented in a review. Tetrathiooxalates can be prepared by electrochemical reduction of carbon disulfide in dipolar aprotic solvents (acetonitrile, DMF) as slightly soluble tetraalkylammonium salts. Starting from 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate, a reduction product of carbon disulfide, dimethyl tetrathiooxalate is obtained by photochemical decarbonylation of 4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-one as intermediate. A general mechanism is proposed for the reduction of carbon disulfide. Depending on the reaction conditions either the dimerization of carbon disulfide radical anions to tetrathiooxalate or the reaction of the radical anion with carbon disulfide can be considered as the key steps in the mechanism. Salts of tetrathiooxalic acid are colored crystalline compounds with low thermal stability. With electrophiles they mostly react to form complex mixtures of products. Under suitable conditions dimethyl tetrathiooxalate can be prepared as the main product by direct methylation. Reduction of the tetrathiooxalate anion gives ethenetetrathiolate which can be alkylated to tetrakis(alkylthio)ethenes. The reduction of dimethyl tetrathiooxalate with subsequent alkylation also yields such products. With heavy-metal ions the tetrathiooxalate anion reacts as a tetradentate ligand to give dinuclear and trinuclear as well as polynuclear complexes partly possessing high electrical conductivity. Dimethyl tetrathiooxalate is an attractive building block in the synthesis of heterocyclic compounds. With alkenes and alkynes dimethyl tetrathiooxalate reacts in cycloadditions as 2π - and 4π -component, respectively. 1,3-Dithioles are obtained by reaction with diazo compounds. With isocyanides 2-imino-1,3-dithioles are produced. Disubstituted alkylidetriphenylphosphoranes also form 1,3-dithioles. The aminolysis of dimethyl tetrathiooxalate gives rise to *N,N'*-disubstituted dithiooxamides.

KEY WORDS Tetrathiooxalic acid.

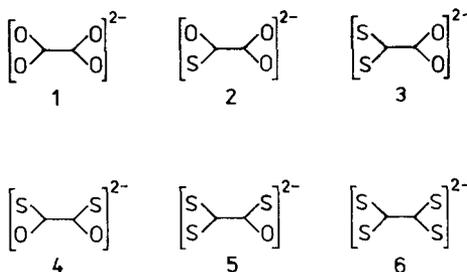
INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	2
2. DARSTELLUNG VON TETRATHIOOXALATEN	4
2.1. Überblick über Versuche zur Darstellung	4
2.2. Erfolgreiche Synthesen von Tetrathiooxalaten	5
2.3. Mechanismus der CS ₂ -Reduktion	9
3. EIGENSCHAFTEN VON TETRATHIOOXALATEN	15
3.1. Salze der Tetrathiooxalsäure	15
3.2. Ester der Tetrathiooxalsäure	20
4. REAKTIONEN VON TETRATHIOOXALATEN	21
4.1. Reaktionen der Salze	21
4.1.1. Reaktionen mit Elektrophilen	21
4.1.2. Reduktion von Tetrathiooxalaten	23
4.1.3. Komplexbildungsreaktionen	24
4.2. Reaktionen des Tetrathiooxalsäuredimethylesters	26
4.2.1. Cycloadditionen mit Alkenen und Alkinen	26
4.2.2. 1,3-Dipolare Cycloadditionen	29
4.2.3. Reaktionen mit Isocyaniden	31
4.2.4. Reaktionen mit Phosphorverbindungen	32
4.2.5. Reaktionen mit Ammoniak und Aminen	33
4.2.6. Reduktion	34
LITERATURVERZEICHNIS	34

1. EINLEITUNG

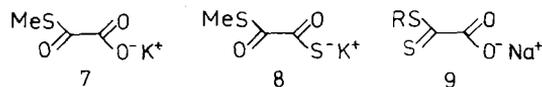
Der stufenweise Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel im Oxalation **1** ergibt die nachstehende Reihe der Thiooxalate **2–6** (Schema 1).

Von den fünf möglichen Thioderivaten der Oxalsäure waren bis vor wenigen Jahren nur die Verbindungen **2–5** bekannt. Monothiooxalate **2**,¹1,1-Dithiooxalate **3**,^{1–7}1,2-Dithiooxalate **4**^{8,9} und Trithiooxalate **5**^{1,10} sind in Form ihrer Alkalisalze (Kalium und z. T. Cäsiumsalze) dargestellt und durch Röntgen-Kristallstruktur- und



Schema 1

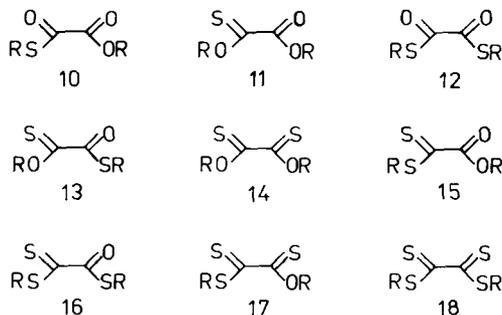
spektroskopische Untersuchungen gut charakterisiert worden. Bekannt sind auch Alkalisalze von Halbestern der Monothio- und Dithiooxalsäure, so das Kalium-*S*-methylmonothiooxalat **7**, das Kalium-*S*-methyl-1,2-dithiooxalat **8**^{6-8,11-13} und die Natrium-*S*-alkyl-1,1-dithiooxalate **9**¹⁴ (Schema 2).



Schema 2

Während Thioamide der Oxalsäure die am längsten bekannten Thiocarbon-säureamide überhaupt sind,¹⁵ haben sich die vor 50 Jahren publizierten Ergebnisse über die Existenz der 1,2-Dithiooxalsäure-*O,O*-diester **14**^{16,17} und der Tetrathiooxal-säureester **18**¹⁶⁻¹⁸ als irrtümlich erwiesen.¹⁹

Erst in jüngster Zeit gelang mit den zweifelsfreien Synthesen von **11**,²⁰ **14**¹⁹, **15**²⁰, **16**²¹ und **18**²² die Herstellung fast aller denkbaren Thioanaloge der Oxalsäureester (Schema 3).



Schema 3

In der Literatur beschrieben sind die *O,S*- bzw. *O,O*-Diester der Monothiooxal-säure **10**^{20,23} und **11**.^{20,23,24} Von den vier Isomeren der Dithiooxalsäureester sind die *S,S*-Diester **12**^{20,23,25,26} und die *O,O*-Diester **14**^{19,23,27} der 1,2-Dithiooxalsäure und *O,S*-Diester der 1,1-Dithiooxalsäure **15**^{14,20,21,23} bekannt.

Von den Trithiooxalsäureestern **16** und **17** sind nur die *S,S*-Diester beschrieben.^{21,28} Die bekannten Synthesen für Thiooxalsäureester basieren auf Oxalsäurederivaten selbst bzw. verwenden deren Nitrile.^{19,20} Einen neuen Zugang zu den Verbindungen **15** und **16** liefert die basenkatalysierte Thiolierung von Halogenessigsäurederivaten.²¹

Zu den freien Thiooxalsäuren sind in der neueren Literatur keine Angaben gemacht. Ältere Publikationen zur Existenz einer 1,2-Dithiooxalsäure^{9,29} und zur Tetrathiooxalsäure^{17,18} sind als fragwürdig bzw. falsch anzusehen.

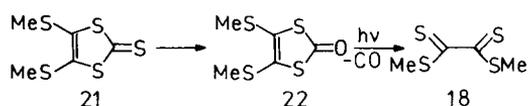
Die vorliegende Übersicht beschäftigt sich mit der Chemie von Derivaten der Tetrathiooxalsäure und berücksichtigt Salze, Ester und Komplexverbindungen. Die in den letzten Jahren publizierten Ergebnisse sollen zusammen mit eigenen Arbeiten

mühungen, ausgehend von C_2 -Bausteinen, in Analogie zu bekannten Umsetzungen, die zur Synthese anderer Thiooxalate geeignet sind (vgl. Kap. 1), Tetrathiooxalate zu erhalten:

- nucleophile Substitution von Hexachlorethan mit K_2S ,³³
- Sulphydrolyse von geminalen Difluorverbindungen,⁴³
- Thiolierung von Oxalsäure mit P_4S_{10} ,³³
- Thiolierung von Dithiooxalsäureestern **12**,³⁴
- Umsetzung von Glyoxal mit $(NH_4)_2S_x$,³³
- Versuche über das Dithiooxalylchlorid als Zwischenstufe,^{33,43}
- Sulphydrolyse von Bis-imino-dithiooxalsäureestern,^{33,43}
- Umsetzung von chlorierten methylthiosubstituierten Dithioessigsäuremethylestern mit $S_2O_3^{2-}$ bzw. HS^- .⁴²

2.2 Erfolgreiche Synthesen von Tetrathiooxalaten

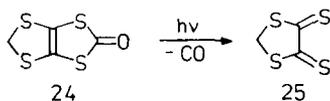
Erst im Jahre 1976, nahezu 50 Jahre nach dem ersten Bericht über die Darstellung des Tetrathiooxalsäuredimethylesters **18**,¹⁸ konnte diese Verbindungen im Arbeitskreis von Hartke tatsächlich synthetisiert werden.^{22,44} Angeregt durch die Arbeiten von Kusters und de Mayo,⁴⁵ gelang es, aus 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-on **22**, das aus der entsprechenden Thionverbindung **21** erhalten wurde, durch eine photochemische Decarboxylierung den Tetrathiooxalsäureester **18** herzustellen (Schema 5).



Schema 5

Die Ausgangsverbindung **21** ist ein methyliertes Produkt der CS_2 -Reduktion. Von den verschiedenen Reduktionssystemen (vgl. Kap. 2.1.) eignet sich zur präparativen Darstellung dieser Verbindung besonders gut K/DMF bei -5 bis $0^\circ C$ mit einem größeren CS_2 -Überschuß unter Inertgas.⁴⁶ Durch portionsweise Zugabe des Kaliums sind Ausbeuten um 90% erreichbar. Daneben liefert die elektrochemische Reduktion ebenfalls sehr gute Produktausbeuten und bietet darüber hinaus den Vorteil einer gefahrlosen und definierteren Reaktionsführung. In DMF/TBAI an Hg bei $-1,4$ V (GKE) wurden Ausbeuten von 60–66%⁴⁷ und in DMF/TBAI an Pt bei $-1,8$ bis $-2,1$ V (GKE) Ausbeuten von 90%⁴⁸ erzielt. Während der Elektrolyse muß für einen ausreichenden CS_2 -Überschuß gesorgt werden. Die eigentliche Vorstufe für **18** ist das 1,3-Dithiol-2-on-derivat **22**. Von verschiedenen Entschwefelungsreagenzien erwies sich Hg(II)-Acetat in Eisessig/ $CHCl_3$ am geeignetsten.⁴⁴ Auf diese Weise läßt sich **22** mit über 80% Ausbeute herstellen. **18** (R = Me) bildet sich aus **22** durch UV-Bestrahlung in Methylenchlorid unter CO-Eliminierung mit 60% iger Ausbeute. Damit wurde erstmals ein Derivat der Tetrathiooxalsäure hergestellt.^{22,44,49} Allerdings gelingt es nicht, diese Synthesemethode auf weitere offenkettige oder cyclische Ester zu übertragen.⁴⁴ Auch die thermische Zersetzungsvariante (Vakuumpyrolyse) von 4,5-Bis(alkylthio)-1,3-dithiol-2-onen **23**⁵⁰ ergab nur im Falle der Methylverbindung den entsprechenden Ester **18**, im Falle der Ethylverbindung konnte

der Diethylester **18** zwar IR-spektroskopisch bei 10 K in einer Argonmatrix nachgewiesen, aber schon nicht mehr isoliert werden. Er zersetzt sich bereits oberhalb 173 K⁵¹. Die thermische Zersetzung von 2,4,6,8-Tetrathiabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en-7-on **24** liefert in glatter Reaktion ein Produkt, für das eine 1,3-Dithiol-4,5-dithion-Struktur **25** (cyclischer Ester der Tetrathiooxalsäure) vermutet wurde⁵⁰ (Schema 6).



Schema 6

In einer späteren Publikation⁵¹ aus dem gleichen Arbeitskreis wird allerdings ausdrücklich betont, daß außer dem Dimethylester keine weiteren Alkyl- oder auch cyclische Ester der Tetrathiooxalsäure bei Raumtemperatur erhältlich sind. Der Ester **18** (R = Me), der auch durch direkte Methylierung von **6a** zugänglich ist⁵² (vgl. Kap. 4.1.1.), erwies sich als reaktionsfähige Verbindung und interessanter Synthesebaustein.

1981 berichtete Chang⁵³ von Versuchen, **18** (R = Me) durch Oxidation von Tetrakis(methylthio)ethen bzw. durch elektrochemische Reduktion von CS₂ mit nachfolgender Methylierung zu erhalten. Die Versuche ergaben nur im letzteren Falle mit einer Ausbeute von 0,07% die gewünschte Verbindung **18**. Unverständlicherweise gelang es Chang⁵³ nicht, die Photolyse von **22** zu **18**, wie sie in der Arbeitsgruppe von Hartke^{22,44} seit 1976 erfolgreich praktiziert wird, durchzuführen.

Salze der Tetrathiooxalsäure **6** konnten erstmals von Jeroschewski 1981 durch elektrochemische Reduktion von CS₂ in aprotischen Lösungsmitteln erhalten werden.^{54,55} Die Bildung dieser Salze erfordert jedoch spezifische Elektrolysebedingungen, die bei den früheren Reduktionsversuchen^{31,32,38,48} nicht erkannt und berücksichtigt wurden. Lodmell u. Mitarb.⁵⁶ haben zur gleichen Zeit durch HPLC-Untersuchungen des methylierten Elektrolyseausstrages die Bildung von Tetrathiooxalat **6** als Zwischenprodukt der elektrochemischen CS₂-Reduktion nachgewiesen, das Salz aber nicht isolieren können. Die Autoren nahmen an, daß **6** nicht stabil ist und zu Trithiocarbonat **20** und anderen Produkten weiterreagiert. **6** ist jedoch stabil, und die Darstellung gelingt, wenn bei der Elektrolyse Tetraethylammonium- bzw. Tetramethylammonium-Leitsalzkationen verwendet werden.⁵⁴ **6** fällt dann in Form schwerlöslicher Salze an: (Et₄N)₂C₂S₄ **6a** bzw. (Me₄N)₂C₂S₄ **6b**. Bei Einsatz von Tetra-*n*-butylammonium-Leitsalzen bleibt die Fällung eines schwerlöslichen Salzes aus, und als Produkte der Elektrolyse werden **19** und **20** erhalten. Offensichtlich ist in diesem Falle die Löslichkeit des entsprechenden Tetrathiooxalates zu hoch, so daß es in Folgereaktionen mit CS₂ zu den oben genannten Produkten reagiert (vgl. Kap. 2.3.). Aber nicht nur die Auswahl eines geeigneten Kations ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Darstellung von **6**, sondern auch das Elektrodenmaterial und die CS₂-Konzentration sind von großer Bedeutung. Während an Hg als Kathodenmaterial die Synthese ohne weiteres möglich ist, konnte das Salz an Pt-Kathoden in

keinem Falle erhalten werden. Die Darstellung von **6** gelingt auch nur, wenn die CS_2 -Konzentration nicht zu hoch gewählt wird. Für $c(\text{CS}_2) > 1 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ verringert sich die Ausbeute merklich, und ab $1,5 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wird kein Tetrathiooxalat **6** mehr beobachtet. Gleichzeitig nimmt der Anteil an **19** und **20** zu. Im Konzentrationsbereich von $1-1,5 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist das anfallende **6** in größerem Umfang mit Perthiodicarbonat **26** verunreinigt.⁵⁷ Auf Grund der unterschiedlichen Wasserlöslichkeit beider Salze ist eine Trennung sehr leicht möglich.

Eine höhere Stromdichte wirkt sich günstig auf den Bildungsprozeß von **6** aus; sie sollte größer als $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ sein. Dagegen ist eine exakte Potentialkontrolle nicht erforderlich. Es ist lediglich darauf zu achten, daß CS_2 in geringem Überschuß vorhanden ist, für eine gute Konvektion gesorgt wird und das Kathodenpotential $-2,0 \text{ V}$ nicht übersteigt. Zweckmäßigerweise wird die Elektrolyse unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt.

Für die Darstellung von **6a** können die folgenden optimalen Bildungsbedingungen angegeben werden:

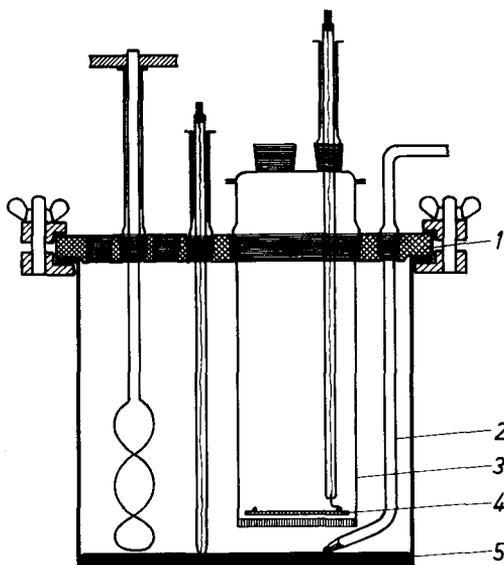
- Acetonitril/ Et_4NBr (gesättigt) als Lösungsmittel-Leitsalz-System
- Hg-Kathode
- $c(\text{CS}_2) = 0,5 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- $j = 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
- $E^c = -1,6$ bis $-1,8 \text{ V}$.

Unter diesen Bedingungen kommt es an der Hg-Oberfläche zu einer sofortigen und umfangreichen Bildung eines gelbbraunen kristallinen Niederschlages. Das Rohprodukt kann wegen der thermischen Zersetzlichkeit von **6a** nur schlecht durch Umkristallisieren gereinigt werden. Die Reinigung gelingt jedoch mühelos, wenn man das sehr gut wasserlösliche Salz aus einer gesättigten wäßrigen Lösung mit überschüssigem Aceton fällt. **6a** kristallisiert dann in Form orangegelb glänzender Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt 75% (Stromausbeute), und die Darstellung auch größerer Mengen von **6a** ist sehr einfach und in kurzer Zeit möglich. Die Bildung von **19** und **20** ist unter den genannten Bedingungen kaum zu beobachten. Die Elektrolyse kann in der abgebildeten Topfzelle durchgeführt werden (Abb. 1).

Katholyt und Anolyt sind durch ein Keramikdiaphragma ($1,6 \mu\text{m}$ Porenweite) getrennt. Der Anolyt enthält noch zusätzlich Cyclohexen, um das anodisch gebildete Halogen zu binden. Bei der Elektrolyse ist darauf zu achten, daß der Katholyt intensiv gerührt wird. Bei richtiger Rührerposition wird der kristalline Niederschlag auf der Elektrodenoberfläche aufgewirbelt und wirkt sich nicht störend auf den Elektrodenprozeß aus. Der Katholyt behält während der Elektrolyse eine orangebraune Färbung. Zur Darstellung von **6a** ist keine extreme Reinigung des Lösungsmittels und Leitsalzes erforderlich. Auch mit kommerziellem Acetonitril (rein) und Et_4NBr (rein) ist das Salz herstellbar, allerdings müssen etwas geringere Ausbeuten in Kauf genommen werden.

DMF eignet sich zur Synthese von **6a** weniger gut. Hier sind die Ausbeuten an **19** und **20** merklich höher.

6b ist in analoger Weise darstellbar, wenn bei der Elektrolyse ein Tetramethylammonium-Leitsalz eingesetzt wird. Die Reinigung gelingt ebenfalls durch Ausfällen des



- | | |
|--------------------|------------------|
| 1 Zellendeckel | 3 Anodenraum mit |
| 2 Elektrolytbrücke | Diaphragma |
| zur Referenz- | 4 Pt-Netz-anode |
| elektrode | 5 Hg-Kathode |

Abb. 1: Topfzelle

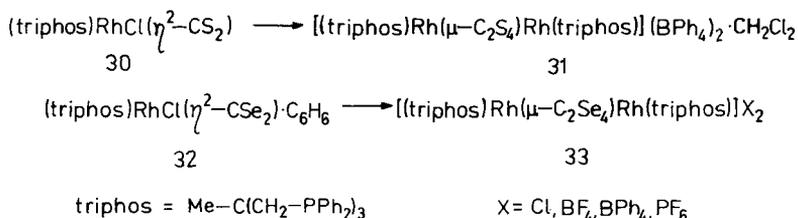
Salzes mit Aceton aus einer gesättigten wäßrigen Lösung. Allerdings muß in diesem Falle rasch gearbeitet werden, da **6b** deutlich instabiler ist als **6a** (vgl. Kap. 3.1.).

1982 berichteten Lund u. Mitarb.⁵⁸ über die elektrochemische Bildung eines bräunlichen Kaliumtetrathiooxalats **6c**. Es bildet sich bei der Elektrolyse von CS₂ an einer Hg-Kathode ($E^\circ = -1,0$ V gegen Ag/AgCl) in Acetonitril/KI (gesättigt) bei 0 °C in mäßigen Ausbeuten und konnte nicht in reiner Form erhalten werden. Durch Kationenaustausch mit Tetraphenylphosphoniumchlorid gelang es, definierte Tetraphenylphosphoniumtetrathiooxalate als Hydrate mit 2 H₂O (**6d**) bzw. 6 H₂O (**6e**) zu isolieren. Dazu wird das Rohprodukt **6c** in Wasser gelöst und mit (Ph₄P)Cl gefällt. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether erhält man orangefarbene Kristalle von **6d**. Ein Umkristallisieren aus Wasser liefert das Hexahydrat **6e** in Form orangefarbener nadelförmiger Kristalle. Durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **6e** wurde der Aufbau des Salzes untersucht⁵⁸ (vgl. Kap. 3.1.). Die Darstellung von Tetrathiooxalat als Kaliumsalz **6c** ist für präparative Zwecke weniger geeignet, da die Ausbeuten nur gering sind und definierte Verbindungen erst durch Kationenaustausch erhalten werden.⁵⁹

Bisher wurden die folgenden Salze der Tetrathiooxalsäure hergestellt: (Et₄N)₂C₂S₄ **6a**, (Me₄N)₂C₂S₄ **6b**,⁵⁴ K₂C₂S₄ **6c** als Rohprodukt,⁵⁸ (Ph₄P)₂C₂S₄·2H₂O **6d**, (Ph₄P)₂C₂S₄·6H₂O **6e**.⁵⁸

Neben der elektrochemischen C—C-Verknüpfung von CS₂ zu **6** wurde auch eine C—C-Verknüpfung (head-to-head-Dimerisierung) von zwei CS₂-Molekülen in der

Koordinationssphäre von Komplexen beschrieben. Zum Beispiel wurde bei der Umsetzung von $\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-CO})_2$ **27** mit CS_2 $\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-C}_2\text{S}_4)$ **28** erhalten, ein Zweikernkomplex, bei dem der C_2S_4 -Baustein dithiolengleich die beiden Nickelatome verbrückt.⁶⁰ In sehr geringen Ausbeuten erhielten Broadhurst u. Mitarb.⁶¹ bei der Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit überschüssigem CS_2 in Hexan bei 80 °C unter Druck einen orangefarbenen Vierkernkomplex $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_2\text{S}_4)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **29**. Röntgen-Kristallstrukturanalytische Untersuchungen beider Komplexe ergaben einen verkürzten C—C-Abstand (136 pm bzw. 133 pm), so daß der C_2S_4 -Brückenligand mehr die Struktur eines Ethentetrathiolat-Liganden **44** als die eines Tetrathiooxalats **6** (C—C-Abstand in **6** 146 pm⁵⁸) besitzt. Jüngst wurden von Bianchini u. Mitarb.⁶² Rhodiumkomplexe des Typs **31** durch Reaktion von **30** mit Lewissäuren erhalten (Schema 7).



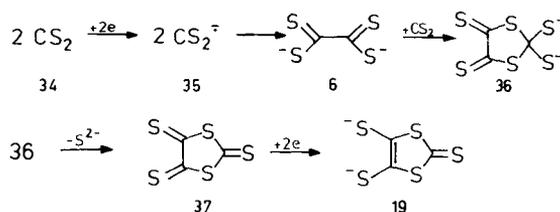
Schema 7

Auch hier wurde durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse ein C—C-Abstand von 136 pm im C_2S_4 -Brückenliganden bestimmt, was für eine Ethentetrathiolatnatur des Liganden spricht.

Eine head-to-head-Dimerisierung in der Komplexsphäre des Rhodiumkomplexes **32** gelingt auch mit Kohlenstoffdiselenid. Unter Einwirkung von Lewissäuren bilden sich die analogen Komplexe des Typs **33**.⁶³

2.3. Mechanismus der CS_2 -Reduktion

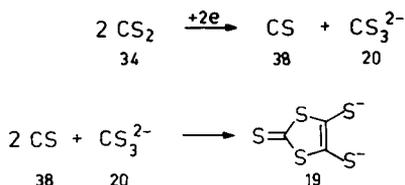
Für die elektrochemische Reduktion von CS_2 sind in der Literatur im Prinzip zwei Reaktionswege vorgeschlagen worden. Der erste geht von der primären Bildung des Radikalanions **35** aus, das zu **6** als erstem Zwischenprodukt dimerisiert, welches mit **34** über weitere Zwischenstufen **36** und **37** zum 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat **19** reagiert³² (Schema 8).



Schema 8

Ein analoger Reaktionsweg wurde auch für die chemische Reduktion von CS_2 angenommen.⁴¹ Nicht alle formulierten Zwischenstufen sind nachgewiesen worden.

Der zweite Vorschlag enthält als entscheidenden Reaktionsschritt die Bildung von Kohlenstoffmonosulfid **38** und Trithiocarbonat **20**, die zu **19** weiterreagieren³⁸ (Schema 9).



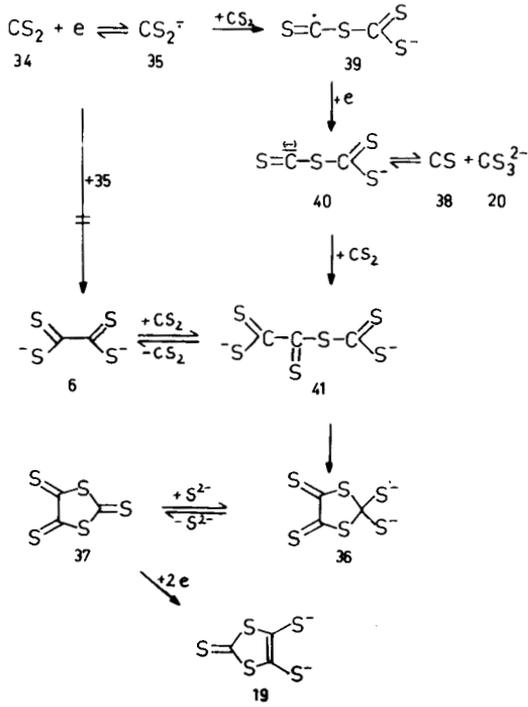
Schema 9

Später haben Lodmell u. Mitarb.⁵⁶ durch HPLC-Untersuchungen methylierter Elektrolyseausträge nachgewiesen, daß **6** ein Zwischenprodukt der CS_2 -Reduktion ist und die Bildung von **20** kein Ergebnis der Elektrodenreaktion, sondern durch Folgereaktionen bedingt ist. Diese Befunde stützen den Vorschlag von Wawzonek u. Heilmann,³² sind jedoch nicht vereinbar mit den Vorstellungen von Bontempelli u. Mitarb.³⁸. In einer neueren Arbeit von Wawzonek u. Mitarb.⁶⁴ wird der vor Jahren postulierte erste Reaktionsweg³² dahingehend korrigiert, daß eine direkte Dimerisierung der primär gebildeten Radikalanionen **35** zu **6** nicht erfolgt, sondern **35** vielmehr mit **34** weiterreagiert. Diese Annahme stützt sich vor allem auf die Beobachtung, daß im Anstiegsbereich des Reduktionspeaks (für $c(\text{CS}_2) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ein Knick auftritt und der Kurvenverlauf deshalb als zwei Einelektronenschritte gedeutet wird (Schema 10). **6** bildet sich nach diesen Vorstellungen erst über eine Sequenz von vier Folgereaktionen.

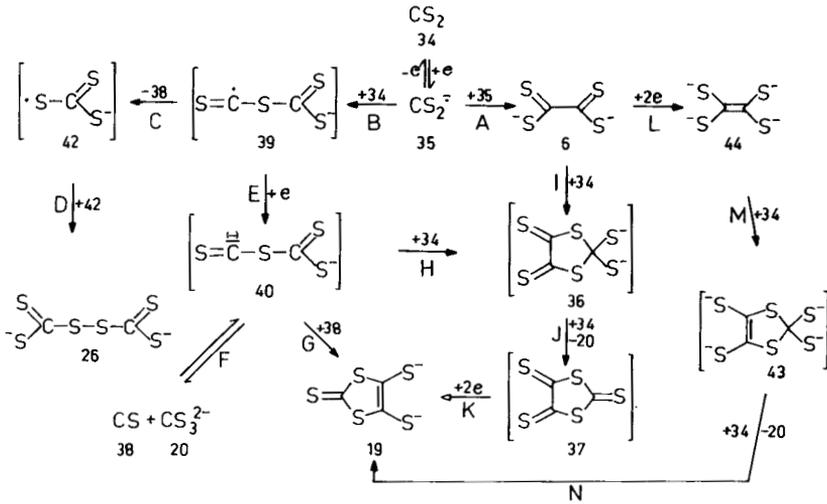
Parallel zu der obigen Arbeit⁶⁴ wurde von Jeroschewski u. Mitarb.^{65,66} auf der Grundlage systematischer Untersuchungen das folgende allgemeine Reaktionsschema 11 für die elektrochemische CS_2 -Reduktion vorgeschlagen, das die Bildung der wesentlichen Reduktionsprodukte erklärt. Die Untersuchungen umfassen neben polarographischen, voltammetrischen und coulometrischen Messungen auch Messungen mit der rotierenden Ringscheibenelektrode, sowie spezielle Umsetzungen von **6** mit **34** und die Bestimmung des Produktspektrums der CS_2 -Reduktion in Abhängigkeit von der CS_2 -Konzentration.

Ausgangspunkt für das Reaktionsschema ist das Radikalanion **35**, das in einem reversiblen Primärschritt an der Kathode gebildet wird. Der experimentelle Nachweis dieses Radikalanions gelingt durch cyclische Voltammetrie mit schneller Potentialänderungsgeschwindigkeit⁶⁵ (Abb. 2).

Bei einer Potentialänderungsgeschwindigkeit $v = 100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ hat das cyclische Voltammogramm (Abb. 2, Kurve 2) die Form einer reversiblen Durchtrittsreaktion. Aus Abb. 2 ist weiterhin ersichtlich, daß **35** in einer relativ schnellen Folgereaktion abreagiert. Für $v = 10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ erscheint der anodische Peak von **35** bereits nicht mehr (Abb. 2, Kurve 1). Aus der Abhängigkeit des Peakpotentials von der CS_2 -Konzentration ($\Delta E_p / \Delta \lg c(\text{CS}_2) = +22 \text{ mV}$ für DMF bzw. $+23 \text{ mV}$ für Acetonitril;



Schema 10



Schema 11

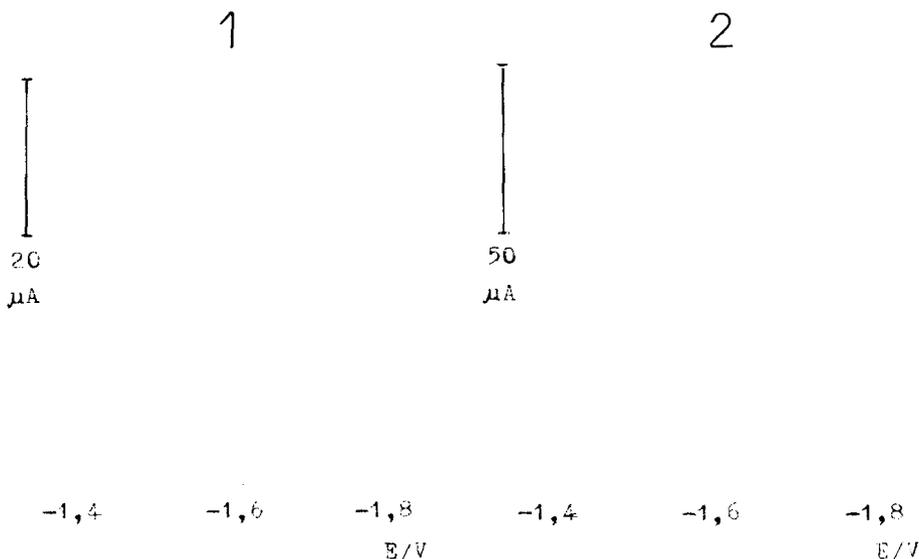


Abb. 2: Cyclische Voltammetrie von CS_2 ($1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) an HMDE in DMF/0, 1 M Et_4NClO_4 ;
 1: $v = 10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 2: $v = 100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

$v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) sowie von der Geschwindigkeit der Potentialänderung ($\Delta E_p / \Delta l g$ $v = -20 \text{ mV}$ für DMF; $c(\text{CS}_2) = 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ist ersichtlich, daß die Folgereaktion von **35** 2. Ordnung sein muß. Dieser Befund wird noch dadurch gestützt, daß eine Konzentrationsabhängigkeit des Peakstromverhältnisses des anodischen und kathodischen Peaks i_p^a/i_p^c (vgl. Abb. 2, Kurve 2) bei Variation der Potentialänderungsgeschwindigkeit vorliegt. Prinzipiell gibt es für **35** zwei Möglichkeiten, in einer Folgereaktion 2. Ordnung abzureagieren: Dimerisierung von 2 Radikalanionen **35** zu **6** (Weg A) bzw. Kopplung von **35** mit **34** (Weg B). Eine eindeutige Unterscheidung solcher Reaktionsmöglichkeiten ist nach Puglisi u. Bard⁶⁷ bzw. Armstrong u. Mitarb.⁶⁸ mit Hilfe der rotierenden Ringscheibenelektrode möglich. Die Untersuchungen mit **34** ergaben, daß für niedrige CS_2 -Konzentrationen ($10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eine Dimerisierung zu **6** erfolgt.⁶⁵ Dieses Ergebnis wurde durch cyclische Voltammetrie bestätigt, wonach ein Zusammenhang zwischen dem anodischen Peak von **6** ($E_p = -1,15 \text{ V}$) und dem anodischen Peak von **35** ($E_p = -1,58 \text{ V}$) vorliegt (Abb. 3).⁶⁶

Bei Erhöhung der Potentialänderungsgeschwindigkeit v vergrößert sich die Stromfunktion i_p/\sqrt{v} des anodischen Peaks von **35**, und gleichzeitig nimmt die des Peaks von **6** ab. Selbst bei $v = 100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ist der anodische Peak von **6** noch zu beobachten, was bei einer Reaktionsfolge, wie sie von Wawzonek u. Mitarb.⁶⁴ für die Bildung von **6** vorgeschlagen wurde, nicht zu erwarten ist. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß eine präparative Darstellung von **6** in Gegenwart geeigneter Kationen auch nur bei niedrigen CS_2 -Konzentrationen möglich ist, wobei höhere Stromdichten die Bildung von **6** begünstigen (vgl. Kap. 2.2.). Das entspricht voll den Ergebnissen der obigen Messungen, aus denen zu ersehen ist, daß eine direkte Dimerisierung der Radikalanionen **35** unter den genannten Bedingungen erfolgt. Für die Dimerisierung

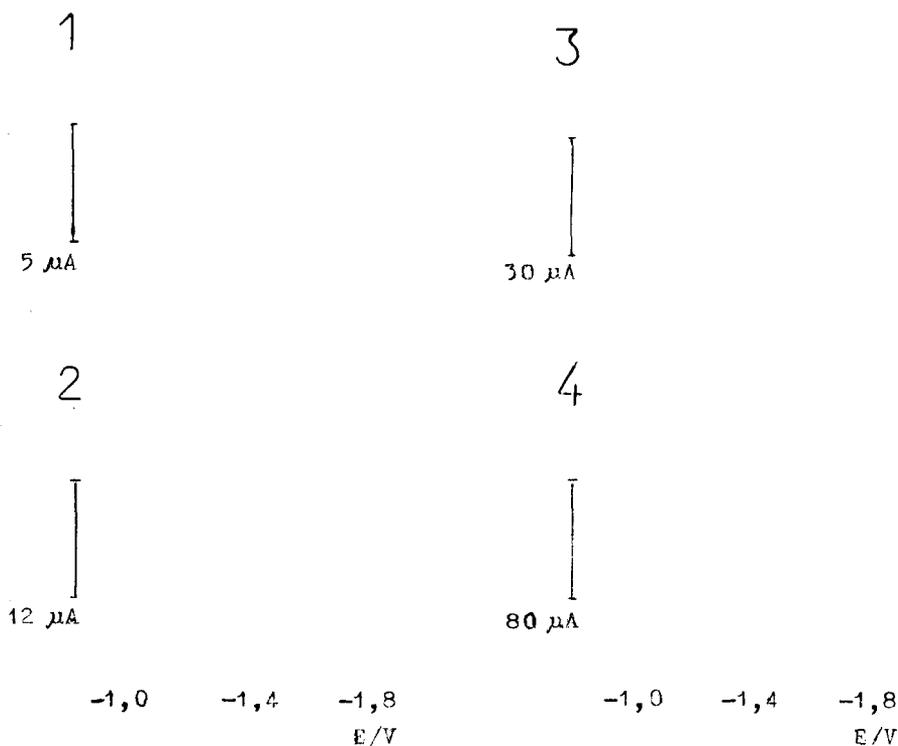


Abb. 3: Voltammogramme von CS_2 ($7,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) an HMDE in DMF/0,1 M Et_4NClO_4 ; 1: 0,1 2: 1 3: 10 4: $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

wurde aus dem Peakstromverhältnis i_p^a/i_p^c eine Geschwindigkeitskonstante $k_2 = (6,7 \pm 2) \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt⁶⁵.

Arbeitet man dagegen mit höheren CS_2 -Konzentrationen, ist die Reaktion von **35** mit überschüssigem **34** im Sinne einer nucleophilen Addition in Betracht zu ziehen (Weg B), und die Verhältnisse ändern sich wesentlich. Nur über einen solchen Weg ist die Bildung von Perthiodicarbonat⁵⁷ **26** als Reduktionsprodukt von **34** zwanglos zu erklären (Weg C, D). Der Reaktionsweg B,E,F,G führt zum Dithiolderivat **19** und Trithiocarbonat **20**, wobei die Vorstellungen von Bontempelli u. Mitarb.³⁸ mit eingeschlossen sind. Die Bildung von **38** und **20** ist jedoch nicht die Schlüsselreaktion der CS_2 -Reduktion. Im Gegensatz zu den genannten Autoren³⁸ gelang es uns nicht, **38** auf dem beschriebenen Wege nachzuweisen. Das schließt jedoch die Bildung von **38** im Reaktionsablauf nicht aus, im Gegenteil, erst durch diese Annahme kann ein vollständiger Reaktionsweg formuliert werden. Ein positiver Nachweis von **38** ist in dem Reaktionsgemisch kaum zu erwarten, weil diese Verbindung als außerordentlich reaktiv bekannt ist.⁶⁹⁻⁷² Die Bildung von Kohlenstoffmonosulfid **38** aus schwefelhaltigen Radikalen ist nicht ungewöhnlich und wird in der Literatur beschrieben.⁷³⁻⁷⁵ Versuche, **38** abzufangen, verliefen jedoch erfolglos.⁷⁵

Die Bildung von **19** ist auch über die Wege B,E,H,J,K vorstellbar, wie von Wawzonek u. Mitarb.⁶⁴ formuliert wurde. Mit Sicherheit bildet sich dieser Heterocyclycus auch auf den Wegen A,I,J,K, wenn **6** nicht durch geeignete Kationen (Et_4N^+ , Me_4N^+ , K^+) ausgefällt wird und mit **34** weiterreagieren kann. Dies wurde durch präparative Umsetzungen von **6** mit **34** in wasserfreiem Acetonitril nachgewiesen. Als Hauptprodukte dieser Reaktion bilden sich **19** und elementarer Schwefel.⁷⁶ Demgegenüber besitzen die Bildungswege A,L,M,N nur geringe Bedeutung, weil die elektrochemische Reduktion von **6** im Gegensatz zur chemischen (vgl. Kap. 4.1.2.) gehemmt abläuft und eine präparative Umsetzung von **44** mit **34** nur geringe Ausbeuten an **19** liefert.

Für die präparative Darstellung von **6** besitzt das Elektrodenmaterial eine besondere Bedeutung. Während die Bildung von **6** sowohl an Pt- als auch an Hg-Elektroden nachgewiesen wurde, gelingt die Isolierung nur an Hg-Kathoden, wofür möglicherweise Adsorptionseffekte verantwortlich sind. Unter Berücksichtigung des ausgesprochen thiophilen Charakters von Hg ist eine Adsorption des Reduktionsproduktes **6** wahrscheinlich. Dies würde zu einer Erhöhung der Tetrathiooxalatkonzentration in der Phasengrenzschicht führen. In Gegenwart geeigneter Kationen wird **6** dann als schwerlösliches Salz ausgefällt. Tatsächlich tritt bei voltammetrischen Untersuchungen von **34** in DMF/ Et_4NBr für $c(\text{CS}_2) \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ein Adsorptionsvorpeak auf,⁶⁶ der die charakteristischen Merkmale einer Adsorption des Reduktionsproduktes aufweist.⁷⁷ Dieser Vorpeak ist bei Erhöhung der CS_2 -Konzentration nur noch als Knick im Anstiegsbereich des Reduktionspeaks ausgebildet und für $c(\text{CS}_2) > 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ nicht mehr zu beobachten. Darüber hinaus könnte auch die starke Adsorptionsneigung von Radikalen an Pt einen Einfluß auf die Produktverteilung besitzen. Von der elektrochemischen CO_2 -Reduktion in aprotischen Lösungsmitteln ist bekannt, daß an Pt-Elektroden die Bildung von CO und CO_3^{2-} gegenüber Oxalat **1** bevorzugt abläuft,⁻⁷⁸ weil die radikalische Funktion von CO_2^- durch Adsorption blockiert ist. Überträgt man diese Vorstellungen auf die CS_2 -Reduktion, so sollte an Pt-Kathoden der Weg B dominieren.

Bei der Darstellung von **6** ist auch ein Einfluß des Lösungsmittels festzustellen. Zwar kann **6** sowohl in Acetonitril als auch in DMF erhalten werden, jedoch sind die Ausbeuten in letzterem Lösungsmittel deutlich geringer. Dies überrascht nicht, wenn man den Lösungsmittelleffekt von DMF auf nucleophile Reaktionen berücksichtigt. Danach ist in DMF mit einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit für die Schritte B und I zu rechnen, was zu einer Verringerung der Ausbeute an **6** führt.

Das diskutierte Reaktionsschema erklärt zwanglos die Bildung von **6**, **19**, **20** und **26** als wesentliche Produkte der CS_2 -Reduktion in Abhängigkeit von den gewählten Elektrolysebedingungen. Die bevorzugte Bildung von **19** und **20** ist verständlich, da sich für diese Produkte mehrere Bildungswege anbieten. Es ist also nicht überraschend, daß man bisher nur diese Produkte gefunden hatte. Zur Darstellung von **6** müssen spezifische Bildungsbedingungen eingehalten werden (vgl. Kap. 2.2.), die den besonderen Verhältnissen an der Kathode und den Eigenschaften von **6** Rechnung tragen. Unter diesen Gesichtspunkten ist im nachhinein verständlich, warum die früheren Versuche zur elektrochemischen Darstellung von **6** erfolglos verliefen.

Interessant ist, daß für die CO_2 -Reduktion ein ähnlicher Reaktionsablauf diskutiert wird.⁷⁹ Für die C—C-Kopplung der Spezies CO_2^- zu **1** wurde eine

Geschwindigkeitskonstante von $k_2 = 10^7 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt, die etwa um das 10-fache höher liegt als beim Schwefelkohlenstoff. Die C—O-Kopplung verläuft mit einer wesentlich kleineren Geschwindigkeit ($3,2 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)⁷⁹. Dies scheint auch für die entsprechende C—S-Kopplung gültig zu sein, die deshalb erst bei höheren CS₂-Konzentrationen an Bedeutung gewinnt.

3. EIGENSCHAFTEN VON TETRATHIOOXALATEN

3.1. Salze der Tetrathiooxalsäure

Die bisher bekannten Salze der Tetrathiooxalsäure **6** (außer Komplexverbindungen) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Das Tetraethylammoniumsalz **6a** ist eine relativ beständige Verbindung. Umkristallisierte, gut getrocknete Proben sind unter Lichtausschluß mehrere Wochen unverändert haltbar. Beim Liegen an der Luft tritt innerhalb einiger Stunden eine leichte Farbvertiefung auf, das Gewicht ändert sich dabei jedoch nicht merklich, und die Probe ist noch vollständig wasserlöslich. Der Umfang der Zersetzung ist gering, und ein Arbeiten unter Schutzgas, wie von Reynolds u. Mitarb.⁸⁰ vorgeschlagen, ist normalerweise nicht erforderlich. Sonnenlicht und längeres Aufbewahren führen zu einer weitgehenden Zersetzung, wobei sich wasserunlösliche braune Produkte bilden. Beim Erhitzen ist Zersetzung zu beobachten. Bereits vor dem Schmelzen kann Et₃N nachgewiesen werden (Dunkelfärbung); beim Schmelzvorgang wird dann Et₃N in erheblichem Umfang freigesetzt. Die thermische Zersetzung im Massenspektrometer (70 eV, 290 °C Quelltemperatur, DI 110–120 °C) ergibt Signale, die den Verbindungen Et₃N, CS₂ und Et₂S_x ($x = 2, 3, 4$) zugeordnet werden können. **6a** ist in Wasser recht gut löslich ($1,2 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$), zeigt aber eine langsame Zersetzung. Die gelb bis braun gefärbten Lösungen reagieren zunächst neutral, zeigen aber eine zersetzungsbedingte, zeitabhängige pH-Wertzunahme (nach einer Stunde pH = 9 für $10^{-2} \text{ M } \mathbf{6a}$). Nach mehrtägigem Stehen oder beim Erwärmen der Lösung tritt ein schwacher H₂S-Geruch auf, und es fällt ein brauner polymerer Feststoff wechselnder

TABELLE 1
Salze der Tetrathiooxalsäure

Verbindung	Schmelzpunkt	Farbe, Kristallform
6a (Et ₄ N) ₂ C ₂ S ₄	186–189 °C	gelborangefarbene glänzende quadratische Blättchen (H ₂ O/Aceton) ⁵⁴
	187–189 °C	rotorangefarbene quadratische Plättchen (DMSO) ⁷⁶
	187–188 °C	rotorange Plättchen (MeOH) ⁸⁰
6b (Me ₄ N) ₂ C ₂ S ₄	276–278 °C	gelbe Kristalle (H ₂ O/Aceton) ⁶⁶
6c K ₂ C ₂ S ₄	Rohprodukt	bräunliche Kristalle ⁵⁸ graugelbe Kristalle ⁸¹
6d (Ph ₄ P) ₂ C ₂ S ₄ · 2H ₂ O		orangefarbene Kristalle (Acetonitril/Diethylether) ⁵⁸
6e (Ph ₄ P) ₂ C ₂ S ₄ · 6H ₂ O		orangefarbene Nadeln (H ₂ O) ⁵⁸

Zusammensetzung aus. Unter Inertgas sind verdünnte wäßrige Lösungen ausreichend stabil, so daß man z. B. spektroskopische bzw. elektrochemische Messungen durchführen kann. Die Stabilität in alkalischer Lösung ist deutlich größer. **6a** löst sich etwas in MeOH ($0,25 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und DMSO, dagegen zeigt es nur eine geringe Löslichkeit in EtOH, DMF, HMPT und Acetonitril. Beim Erwärmen werden die Lösungen dunkel (Zersetzung), und nur in MeOH und DMSO gelingt ein Umkristallisieren. In *n*-Hexan, Benzen, Aceton und CHCl_3 ist **6a** praktisch unlöslich. **6b** ist deutlich instabiler als **6a**. Es weist einen schwachen Geruch nach Me_3N auf. Die Farbe des Salzes ändert sich an der Luft innerhalb weniger Stunden von gelb nach braun, und die Probe ist nur noch teilweise wasserlöslich (brauner amorpher Rückstand). Die Einwirkung von Sonnenlicht beschleunigt diesen Prozeß wesentlich. Beim Erhitzen zersetzt sich **6b** noch vor dem Schmelzen unter Me_3N -Entwicklung. Der ermittelte Schmelzpunkt von $276\text{--}278^\circ\text{C}$ (Tab. 1) ist mit Sicherheit einem Zersetzungsprodukt zuzuordnen. Im Massenspektrum werden die **6a** analogen Produkte Me_3N , CS_2 und Me_2S_x **46** ($x = 2, 3, 4$) gefunden. **6b** zeigt ein ähnliches Lösungsverhalten wie **6a**; in Wasser lösen sich $1,6 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$, in polaren organischen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit wesentlich geringer. Wäßrige Lösungen sind wenig stabil. Bereits beim Lösen ist eine stark alkalische Reaktion zu beobachten; nach wenigen Stunden scheidet sich ein brauner polymerer Feststoff aus.

Über die Stabilität und das thermische Verhalten der Phosphoniumsalze **6d** und **6e** sind keine näheren Angaben gemacht worden.^{58,81} Von **6e** kann man jedoch annehmen, daß es ziemlich stabil ist, da es aus Wasser umkristallisiert wurde und die Kristalle einer Röntgen-Kristallstrukturanalyse zugänglich sind.⁵⁸ Ähnliche Untersuchungen mit **6a** scheiterten an der Zersetzlichkeit der Verbindung.⁷⁶

Das Kaliumsalz **6c** scheint eine ziemlich instabile Verbindung zu sein. Es konnte nur als Rohprodukt isoliert werden.^{58,59}

Salze der Tetrathiooxalsäure **6** zersetzen sich beim Ansäuern augenblicklich. Wäßrige Lösungen von **6a** bzw. **6b** entwickeln bei Säurezusatz sofort H_2S , und es scheidet sich ein ockerfarbener flockiger Niederschlag aus. Frisch gefällt, ist dieser Niederschlag in Laugen löslich, zeigt aber sonst in den meisten Lösungsmitteln keine oder nur eine geringe Löslichkeit. Der Niederschlag ist nach elementaranalytischen Untersuchungen nicht einheitlich aufgebaut. Offensichtlich ist die freie Tetrathiooxalsäure **47** eine sehr instabile Verbindung. Versuche, **47** aus **6a** nach der Arbeitstechnik von Schmidt u. Wieber^{82,83} in einer etherischen HCl-Lösung bei -70°C unter anaeroben Bedingungen darzustellen, führten nicht zum Ziel. Es bildete sich ein gelber in Ether unlöslicher Feststoff, der langsam unter H_2S -Abspaltung eine rotbraune Farbe annahm⁶⁶. Der Feststoff zeigte keine saure Reaktion und wies ein ähnliches Verhalten wie das aus wäßriger Lösung gefällte Produkt auf. Die Werte der Elementaranalyse differierten jedoch erheblich. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um ein polymeres Produkt. Wegen der Zersetzlichkeit der Salze **6** in saurer Lösung ist eine pK_5 -Bestimmung von **47** problematisch. Man kann aber aus Analogiebetrachtungen in der Reihe Carbonsäure, Thiocarbonsäure und Dithiocarbonsäure⁸⁴ für **47** annehmen, daß sie eine stärkere Säure als die Oxalsäure ist.

IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben für das Tetrathiooxalatanion **6** die folgenden charakteristischen Wellenzahlen: $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 992(vs), 762(s), 740(s)⁶⁶ (Abb. 4). Von Reynolds u. Mitarb.⁸⁰ wurden jüngst für **6a** (KBr-Preßling) die Werte

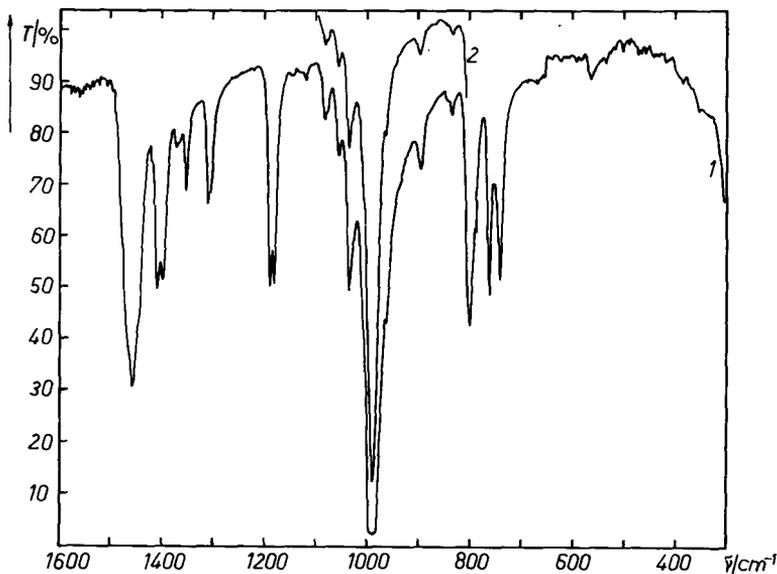


Abb. 4: IR-Spektrum von **6a**, KBr-Preßling (800 mg);
1: 2,5 mg **6a** 2: 1,3 mg **6a**

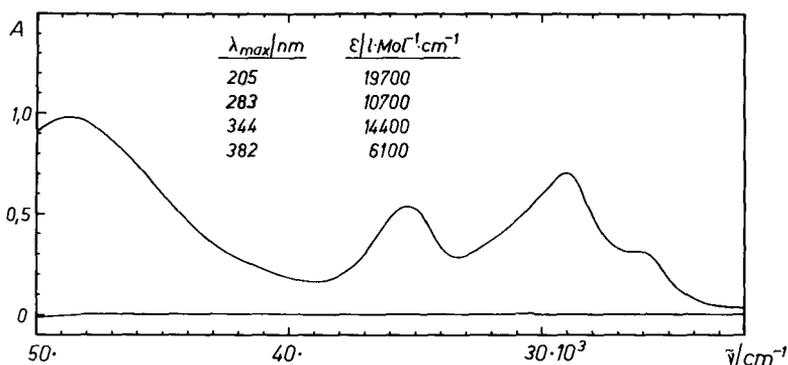


Abb. 5: UV-Spektrum von **6a** in wässriger Lösung ($5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

3000(m), 2970(s), 2940(m), 1452(s), 1400(s), 1350(m), 1305(m), 1180(s), 1030(m), 983(s), 798(m), 760(s), 740(s) cm^{-1} publiziert. Sie befinden sich in Übereinstimmung mit den von uns ermittelten Wellenzahlen.

Das UV-Spektrum von **6a** (Abb. 5) zeigt in wässriger Lösung 4 Absorptionsbanden mit $\lambda_{\max} = 205, 283, 344$ und 382 nm .⁶⁶ In MeOH als Lösungsmittel wurden zwei Banden mit $\lambda_{\max} = 278$ und 342 nm angegeben.⁸⁰

Das Tetrathiooxalatanion **6** zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine bemerkenswert große Tieffeldverschiebung: $\delta = 268,7 \text{ ppm}$ (D_2O).⁸⁵ Demgegenüber wurde im Dimethylester **18** für den Thiocarbonylkohlenstoff nur $227,4 \text{ ppm}$ (CDCl_3)²² bzw.

226,3 ppm (CD_2Cl_2)⁴⁴ gemessen. Zwar ist auch von Carbonsäuren bekannt,⁸⁶ daß das Kohlenstoffatom in der COO^- -Gruppe gegenüber der COOR -Gruppe eine etwas größere Tieffeldverschiebung aufweist, doch überrascht im Falle des Tetrathiooxalats die große Differenz zwischen dem Anion **6** und dem Ester **18**.

Polarographische Untersuchungen von **6** in Boratpuffer (pH = 9,25), 0,2 M NaOH und DMF/0,1 M Et_4NClO_4 ergaben in allen drei Grundelektrolyten eine kathodische und anodische diffusionskontrollierte Stufe, deren Halbstufenpotentiale konzentrationsabhängig sind, und in wäßrigen Lösungen eine anodische Adsorptionsstufe ($E_{1/2} = -0,98$ V, gegen GKE), deren Stufenhöhe nur bis $1 \cdot 10^{-4}$ M **6** linear mit der Konzentration zunimmt.⁶⁶ Die Ausbildung der kathodischen Stufe, besonders in wäßrigen Lösungen, scheint durch Adsorptionseffekte beeinflusst zu sein (Abb. 6).

Eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse, die für **6e** durchgeführt wurde,⁵⁸ zeigt, daß dieses Salz dem tetragonalen Kristallsystem, Raumgruppe P4, zuzuordnen ist. Für die Elementarzelle wurden folgende Parameter bestimmt: $a = 1302,6(3)$ pm, $c = 1378,6(4)$ pm, $V = 2,3392$ nm³, $D_x = 1,330$ Mg \cdot m⁻³ (Weitere Daten zur Kristallstruktur vgl. Lit.⁵⁸). **6** besitzt nach diesen Untersuchungen im kristallinen Zustand

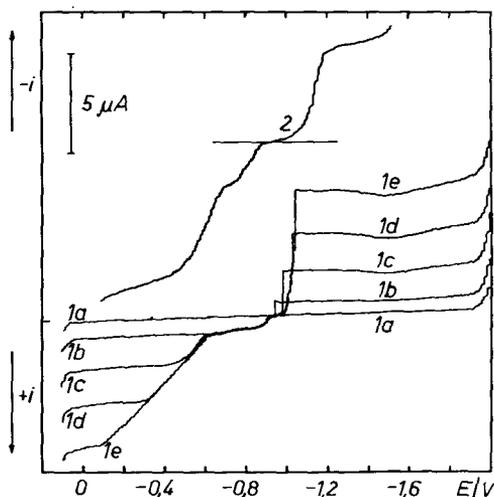


Abb. 6: Polarographische Kurven von **6a**;
 1: Boratpuffer ($0,0335 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$), $c(\mathbf{6a})/\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$:
 1a: Grundelektrolyt, 1b: $1 \cdot 10^{-4}$, 1c: $2,4 \cdot 10^{-4}$,
 1d: $4 \cdot 10^{-4}$, 1e: $6 \cdot 10^{-4}$
 2: DMF/0,1 M Et_4NClO_4 , $c(\mathbf{6a}) = 6 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$

keinen ebenen Aufbau. Die beiden Ebenen der Dithiocarboxylatgruppen weisen einen Torsionswinkel von $79,5(1,0)^\circ$ auf (Abb. 7). Auffällig ist die verkürzte C—C-Bindungslänge von $146,1(1,9)$ pm.

Vergleicht man Torsionswinkel und C—C-Abstand im kristallinen Zustand in der Reihe Oxalat **1**, 1,2-Dithiooxalat **4** und Tetrathiooxalat **6**, so ist zweifellos ein

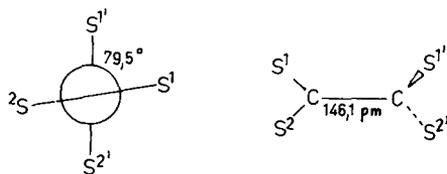


Abb. 7: Räumlicher Aufbau von **6** in **6e**

bestimmter Trend feststellbar, wenn auch für den Vergleich zu berücksichtigen ist, daß unterschiedliche Kationen vorliegen. Die Oxalate **1** sind eben^{87,88} bzw. nahezu eben⁸⁹ aufgebaut, der Torsionswinkel im Kalium-1,2-dithiooxalat **4** beträgt $76,5^\circ$ ⁸ und im Tetraphenylphosphonium-tetrathiooxalat **6e** $79,5^\circ$.⁵⁸ Für das Cäsiumsalz der 1,1-Dithiooxalsäure⁷ und das Kaliumsalz der Trithiooxalsäure¹⁰ wurde sogar eine orthogonale Stellung der beiden Thiocarboxylatgruppen bestimmt.

Auch die C—C-Bindungslänge weist in der obigen Reihe eine deutliche Abstufung auf: **1** 156–158 pm,^{87,89} **4** 151,6 pm,⁸ **6e** 146,1 pm.⁵⁸ Die C—C-Bindungslänge im 1,1-Dithiooxalat **3** (150 pm)⁷ und Trithiooxalat **5** (152 pm)¹⁰ liegt in der Nähe von **4**. Lund u. Mitarb.⁵⁸ nehmen an, daß die größere Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zum Schwefel die Unterschiede des Torsionswinkels und C—C-Abstands im Oxalat **1** und Tetrathiooxalat **6** bedingt. Sie diskutieren die Verkürzung der C—C-Bindung in **6** unter dem Aspekt eines allenähnlichen π -Elektronensystems in den beiden Dithiocarboxylatgruppen. Eine $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung zwischen den beiden C-Atomen ist bei dem vorliegenden Torsionswinkel jedoch nur schwer zu verstehen.

Betrachtet man die Stabilität der in Tab. 1 genannten Salze der Tetrathiooxalsäure, dann ergibt sich eine auffällige Abhängigkeit von der Größe des Kations. In der Reihe Ph_4P^+ , Et_4N^+ , Me_4N^+ und K^+ nimmt die Stabilität ab. Während sich **6e** durch eine gute Beständigkeit auszeichnet, ist **6c** gerade noch darstellbar. Auch in der Reihe der Cyanodithioformiate wurde ein Einfluß des Kations auf die thermische Stabilität und Reaktivität beobachtet.⁹⁰ Das Tetraethylammoniumsalz der Cyanodithioameisensäure ist gegenüber dem Natriumsalz deutlich stabiler. Dies scheint für Salze der Dithiocarbonsäuren allgemein zuzutreffen. Mit abnehmender Kationengröße steigt die Tendenz zur Bildung von Ionenpaaren, die zu einer Fixierung der Ladung und einer Einschränkung der Resonanzstabilisierung in der Dithiocarboxylatgruppe führt. Wird die Ladung gar durch ein Proton fixiert, dann ist mit einer erhöhten Instabilität zu rechnen, was die vergeblichen Bemühungen zur Darstellung der freien Säure **47** beweisen. Unter diesem Aspekt überrascht es nicht, daß auch Versuche zur Darstellung von Salzen der Tetrathiooxalsäure mit kleineren Kationen durch Kationenaustausch ergebnislos verliefen.⁹¹ Auch die Umsetzungen des Dimethylesters **18** mit Lithiumsulfid bzw. Natrium-bis-(trimethylsilyl)amid, wie sie jüngst von Köster u. Hartke⁵¹ durchgeführt wurden, ergaben nicht die entsprechenden Tetrathiooxalate **6**, sondern führten in beiden Fällen zu einer Reduktion des Esters **18** (vgl. Kap. 4.2.6.). Diese Befunde deuten darauf hin, daß es wahrscheinlich nicht möglich sein wird, Tetrathiooxalate mit kleineren Kationen als Kalium herzustellen. Dagegen sollten Tetrathiooxalate mit Bu_4N^+ , Pr_4N^+ oder Cs^+ als Kationen zugänglich sein.

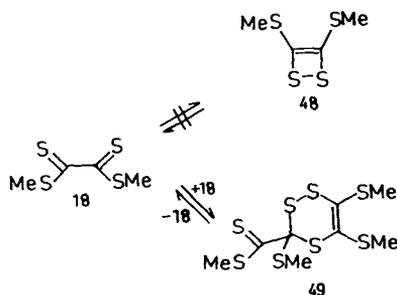
3.2. Ester der Tetrathiooxalsäure

Der Dimethylester der Tetrathiooxalsäure **18** ist eine kristalline, übelriechende Substanz, die in der Kälte mehrere Wochen unzersetzt haltbar ist.⁴⁴ Aus Ether bilden sich dunkelbraune bis schwarze Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 66 °C.^{42,44,54} Nach chromatographischer Reinigung und wiederholtem Umkristallisieren aus Ether beträgt der Schmelzpunkt 71–72 °C.^{22,44} Die IR-, NMR- und MS-Daten für **18** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

TABELLE 2
Spektroskopische Daten des Tetrathiooxalsäuredimethylesters

IR (KBr)	1415, 1400, 1312, 1308, 1045, 950, 778, 702 ²² ;
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	2980, 2900, 1415, 1400, 1310, 1045, 945, 770, 700 ⁴⁴ ; 2988, 2909, 1414, 1400, 1315, 1051, 948, 778, 704 ⁵⁴
¹ H—NMR (CCl ₄)	2,65 ²² , 2,63 ⁴⁴
δ/ppm	
¹³ C—NMR	21,6 (SCH ₃), 227,4 (C=S) (CDCl ₃) ²² ;
δ/ppm	21,6, 226,3 (CD ₂ Cl ₂) ⁴⁴
MS	182(98), 118(22), 103(29), 91(100) ²² ;
m/e(%)	182(60), 118(18), 103(20), 91(100) ⁵⁴

18 liegt im kristallinen Zustand und auch in verdünnten Lösungen (CCl₄, CD₂Cl₂) monomer vor, was durch IR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Dagegen sind in konzentrierten Lösungen zwei Formen NMR-spektroskopisch nachweisbar.⁴⁴ Aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren geht eindeutig hervor, daß es sich hierbei nicht um ein 1,2-Dithion-1,2-Dithiet-Gleichgewicht (**18** \rightleftharpoons **48**) handelt, sondern um das Dimere **49**, das durch eine [4 + 2]-Cycloaddition entstanden ist⁴⁴ (Schema 12).



Schema 12

Für die Bildung des dimeren Produktes **49** werden folgende Beweise angeführt: (a) Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden vier Singulets im SCH_3 -Bereich (2,66; 2,48; 2,41; 2,11 ppm) beobachtet, wobei sich eine SCH_3 -Gruppe (2,11 ppm) an einem sp^3 -Kohlenstoffatom befinden muß; (b) das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt acht Signale, die den Kohlenstoffatomen $\text{C}=\text{S}$ (231,2 ppm), $\text{sp}^2\text{-C}$ (132,7; 133,5 ppm), quartärem C (88,2 ppm) und SCH_3 (21,9; 20,2; 18,6; 15,9 ppm) zugeordnet werden können⁴⁴. Die Lage des Gleichgewichtes ist konzentrations-, temperatur- und lösungsmittelabhängig. Mit steigender Konzentration, fallender Temperatur und abnehmender Lösungsmittelpolarität wird das Dimere **49** begünstigt⁴⁴.

Die Angaben zu den Eigenschaften des Diethylesters der Tetrathiooxalsäure beschränken sich auf vertikale Ionisationspotentiale (8,26 und 8,65 bis 9,3 eV), Photoelektronen- und IR-Spektren,⁵⁰ da sich diese Verbindung unter Polymerisation bereits bei -120°C zersetzt.

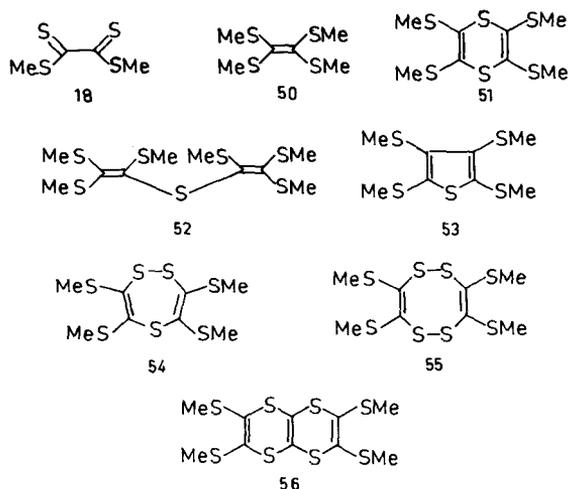
4. REAKTIONEN VON TETRATHIOOXALATEN

4.1. Reaktionen der Salze

4.1.1. Reaktionen mit Elektrophilen Tetrathiooxalate, z. B. **6a**, reagieren mit elektrophilen Partnern in einer schnellen Reaktion zu einem Gemisch verschiedener Reaktionsprodukte. Bei Versuchen, durch Methylierung von **6a** den Dimethylester **18** darzustellen, erhielten Jeroschewski u. Hansen⁵² eine Vielzahl S-methylierter Produkte. Bei der Variation der Methylierungsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionszeit und Methyljodidmenge) zeigte sich, daß, abhängig von den Versuchsbedingungen, neben elementarem Schwefel und geringen Mengen von Dimethylsulfanen Me_2S_x **46** ($x = 2-4$) acht verschiedene S-methylierte Verbindungen **18**, **50-56** nachweisbar sind, u. a. auch der erwartete Dimethylester **18** (Schema 13).

Von entscheidendem Einfluß auf die Produktverteilung erweisen sich Methylierungszeit, Temperatur und Menge an Methylierungsmittel. Dagegen beeinflussen Lösungsmittel das komplexe Reaktionsgeschehen nur wenig. **18** ist bei Reaktionszeiten von 5–10 Sekunden, 25°C und 10-fachem Methyljodidüberschuß als Hauptprodukt darstellbar. Die Reaktionszeit hat großen Einfluß auf Anzahl und Menge der Nebenprodukte. Bei längeren Reaktionszeiten werden als Hauptprodukte elementarer Schwefel sowie die Verbindungen **51** und **54** und in geringer Menge **50**, **53**, **55** und **56** erhalten. In sehr verdünnten Lösungen mit äquimolaren Mengen Methyljodid bildet sich nach 1–2 Stunden neben wenig **50** nur **51**. Erfolgt die Methylierung zwischen -30°C and 0°C , dann nimmt auch bei kurzen Reaktionszeiten der Anteil an **18** deutlich ab; neben den bereits genannten Verbindungen kann auch **52** nachgewiesen werden.

Die Verbindungen **18**, **50-56** konnten chromatographisch getrennt und durch HPLC- und MS-Untersuchungen charakterisiert und z. T. in reiner Form isoliert werden.⁵² Daneben konnten massenspektroskopisch zwei weitere Verbindungen unbekannter Struktur nachgewiesen werden ($m/e = 246$, $(\text{MeS})_2\text{C}_2\text{S}_4$, **57** und



Schema 13

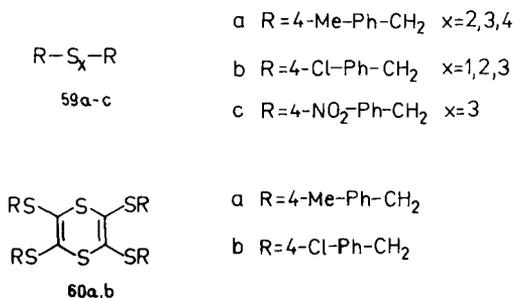
$m/e = 310$, $(\text{MeS})_2\text{C}_2\text{S}_6$, **58**). Lodmell u. Mitarb.⁵⁶ haben bei der elektrochemischen Reduktion von CS_2 und nachfolgender Methylierung einige der beschriebenen Verbindungen, und zwar **18**, **51** und **56**, erhalten. Die Verbindungen **51** und **56** wurden von den Autoren als Reduktionsprodukte des CS_2 angesehen. Aus den Methylierungsversuchen muß man jedoch schließen, daß sich **51** und **56** erst im Verlaufe der Methylierung von **6** in einem sicherlich komplexen Reaktionsgeschehen bilden. Möglicherweise ist für die Vielzahl der S-haltigen Nebenprodukte die besondere Reaktivität des intermediär gebildeten Tetrathiooxalsäuremonomethylesters verantwortlich. Wird die Methylierung sehr rasch und mit einem großen Methyliodidüberschuß durchgeführt, wird mit guter Ausbeute der Ester **18** gebildet, der nur gering verunreinigt ist. Wählt man die Methylierungsbedingungen dagegen so, daß sie für die Bildung eines intermediären Tetrathiooxalsäurehalbesters günstig sind, so nehmen Anzahl und Menge der Nebenprodukte deutlich zu.

Die Bildung von **54** und des stabilen Dithiins **51** aus **55** läßt sich durch Annahme einer stufenweisen Schwefelabspaltung unter Ringverengung verstehen. Im Falle der Bildung von S_8 , **50** und **52** spielen Redoxprozesse eine Rolle.

Umsetzungen von **6a** mit substituierten Benzylhalogeniden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen lieferten ölige Produktgemische, aus denen nach chromatographischer Aufarbeitung und MS-Untersuchungen neben S_8 die Verbindungen **59** und **60** identifiziert werden konnten⁹¹ (Schema 14).

Bei den Umsetzungen von **6a** mit 4-Methylbenzylbromid wurden als Hauptprodukte das tetrasubstituierte 1,4-Dithiin **60a** und die Sulfane **59a** erhalten. Daneben ließ sich aber massenspektroskopisch der Di (4-methylbenzyl)ester der Tetrathiooxalsäure in geringer Menge nachweisen. Die Reaktion mit 4-Chlorbenzylchlorid lieferte hauptsächlich die Sulfane **59b** und das 1,4-Dithiin **60b** in sehr geringer Menge. Ein 4-nitrobenzylsubstituiertes Dithiin konnte nicht gefunden werden.

Umsetzungen mit anderen elektrophilen Reaktionspartnern wie Thiophosgen,



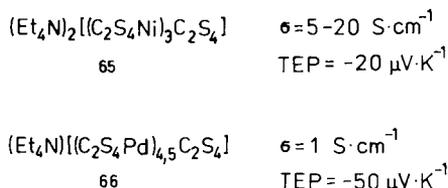
Schema 14

1,2-Dibromethan und Aroylchloriden ergaben in allen Fällen braungelbe, amorphe Feststoffe unbekannter Zusammensetzung, so daß auf weitere Versuche verzichtet wurde.⁹¹

Zusammenfassend kann man feststellen, daß Alkylierungen von **6** nur im Falle der Methylierung erfolgreich zur Synthese von Tetrathiooxalsäureestern **18** herangezogen werden können. Die Bildung der tetrasubstituierten Dithiine **51** und **60** scheint ein bevorzugter Reaktionsweg zu sein. Ausgehend von der Beobachtung, daß bei der Umsetzung von **6a** mit 4-Methylbenzylbromid die Existenz eines entsprechenden Tetrathiooxalsäureesters nachgewiesen werden konnte, sollte es nach den Erfahrungen der Methylierung vielleicht doch möglich sein, mit sehr reaktiven Alkylierungsmitteln weitere Tetrathiooxalsäureester darzustellen, vorausgesetzt, daß diese Ester unter den Reaktionsbedingungen stabil sind.

4.1.2. Reduktion von Tetrathiooxalaten Polarographische Untersuchungen ergaben, daß **6a** im Potentialbereich von $-1,0$ V bis $-1,1$ V (gegen GKE) reduziert wird (vgl. Kap. 3.1.). Präparative Elektrolysen an Hg-Kathoden in verschiedenen Lösungsmittel-Leitsalz-Systemen (z. B. Acetonitril/Et₄NBr; MeOH/Et₄NBr) lieferten zwar das Ethentetrathiolat **44**, welches auf Grund seiner relativen Unbeständigkeit nicht isoliert und sofort durch Methylierung mit Methyljodid in das Tetrakis(methylthio)ethen **50** überführt wurde^{66,92}, sie laufen jedoch gehemmt ab, so daß sie keine praktische Bedeutung besitzen. Anknüpfend an die elektrochemischen Ergebnisse wurde **6a** mit verschiedenen chemischen Reduktionssystemen (S₂O₄²⁻/OH⁻, SO₃²⁻/OH⁻, Na/Biphenyl/THF) zu **44** reduziert und durch nachfolgende Alkylierung zu den Tetrakis(alkylthio)ethenen **61** umgesetzt. Als besonders geeignet erwies sich das System Na₂S₂O₄/NaOH. Nach Zugabe einer schwach alkalischen Lösung von **6a** zu überschüssigem Reduktionsmittel und Erwärmen auf 50–60 °C wurde mit Alkylierungsmitteln umgesetzt. Die Ethenderivate **50**, **61a–61d** konnten so in hohen Ausbeuten erhalten werden (Schema 15). Für die Synthese solcher Tetrakis(alkylthio)ethene **61** werden in der Literatur eine Reihe von Methoden, die präparativ aber aufwendiger sind, beschrieben.^{47,75,93–102}

Als Nebenprodukte bilden sich in geringer Menge Tetrakis(alkylthio)-1,4-dithiine **60**. Wurde dagegen das Reduktionsmittel in stöchiometrischer Menge zur Lösung von **6a** gegeben und nachfolgend mit Methyljodid umgesetzt, so wurde in 85% das Divinylsulfid **52** neben wenig **50** erhalten, eine Verbindung, die bereits bei den

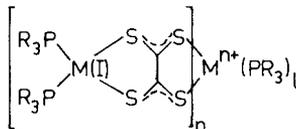


Schema 17

Der Polymerisationsgrad für die Cu(II)-Verbindung **67** wird mit 7–8 angegeben, die Verbindung enthält sowohl Et_4N - als auch NO_3 -Endgruppen (aus $Cu(NO_3)_2$) und besitzt eine Leitfähigkeit von $\sigma = 1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (TEP = $-10 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$). Die Verbindungen **65–67** sind tiefschwarze, unlösliche und luftstabile pulverförmige Stoffe.

Der Einsatz von Amminkomplexen der Metalle anstelle der Aquokomplexe lieferte im Falle der Umsetzung des $[Zn(NH_3)_4]^{++}$ -Ions mit **6a** eine gelbe schwerlösliche Verbindung, deren Elementaranalyse für die Zusammensetzung $[Zn(C_2S_4)(NH_3)_4]_n$ **68** spricht. Die Verbindung ist aber an der Luft nicht beständig, spaltet langsam Ammoniak ab und färbt sich dunkelbraun.¹⁰³

Zur Darstellung definierter stabiler Tetrathiooxalatkomplexe müssen offensichtlich noch wirksamere Liganden wie tertiäre Phosphane, die durch Besetzung freier Koordinationsstellen der Metalle als Kettenstopper oder Kettenbrecher fungieren, eingesetzt werden. Dieser Weg wurde im Arbeitskreis von Hoyer besprochen. So erhielten die Autoren drei Typen definierter Mehrkernkomplexe^{59,81,104} (vergl. Schema 18 und Tab. 3).



69 a-c M(I) = Cu, Ag, Au; n=1, l=2, M = Cu, Ag, Au

70 a-d M(I) = Cu; n=2, l=0, M = Cu, Ni, Zn, Pd

71 M(I) = Cu; n=3, l=0, M = Fe

Schema 18

Die Umsetzungen von koordinativ unvollständig abgesättigten Verbindungen einwertiger Metalle mit **6a** in Pyridin/Wasser-Gemischen lieferten die Zweikernkomplexe **69a-c**. Bei der Extraktion der frischen, nicht isolierten Fällungen aus M(II)-Salzen und **6a** in wäßriger Lösung mit einer Lösung von $(R_3P)_2M(I)Cl$ in Methylenchlorid bildeten sich tiefgefärbte Lösungen der Dreikernkomplexe **70a-d**, die nach Zugabe von Isopropanol kristallisierten. Auf analoge Weise wurde der Vierkernkomplex **71** isoliert. Alle Komplexe sind kristalline Verbindungen mit definierten Schmelzpunkten und in Chloroform, Methylenchlorid und Pyridin löslich. Die Lösungen sind lichtempfindlich und zersetzen sich im Sonnenlicht.

TABELLE 3
Mehrkern-Tetrathiooxalatkomplexe

Verbindung	M(I)	M(II)	M(III)	Farbe
69a	Cu			blau
69b	Ag			rotbraun
69c	Au			hellbraun
70a	Cu	Cu		blau
70b	Cu	Ni		violett
70c	Cu	Zn		blau
70d	Cu	Pd		schwarz
71	Cu		Fe	blau

In Analogie zur Komplexchemie des 1,2-Dithiooxalats **4**¹⁰⁷ wird eine "side-on"-Koordination als wahrscheinlich angesehen. Handelt es sich bei den vorliegenden Komplexen wirklich um Chelatkomplexe mit Tetrathiooxalatbrücken oder möglicherweise mit Ethentetrathiolatbrücken? Weiterführende Untersuchungen wie magnetische Messungen, ESR-Spektroskopie und Röntgen-Kristallstrukturanalysen sollten hier eine eindeutige Klärung erlauben, liegen aber zur Zeit noch nicht vor. Da das Tetrathiooxalatanion **6** leicht zum Ethentetrathiolatanion **44** reduziert werden kann (vgl. Kap. 4.1.2.), würde unter Wechsel der Oxidationsstufe der Metalle aus dem C₂S₄²⁻-Liganden ein C₂S₄⁴⁻-Ligand. Damit lägen dann analoge Verhältnisse vor wie in den Komplexen, in denen CS₂ in der Koordinationssphäre C—C-verknüpft wurde, und bei denen es sich in allen bisherigen Fällen, gestützt auf Röntgenstrukturdaten bei der C₂S₄-Brückeneinheit, um eine Ethentetrathiolateinheit handelt (vgl. Kap 2.2.).

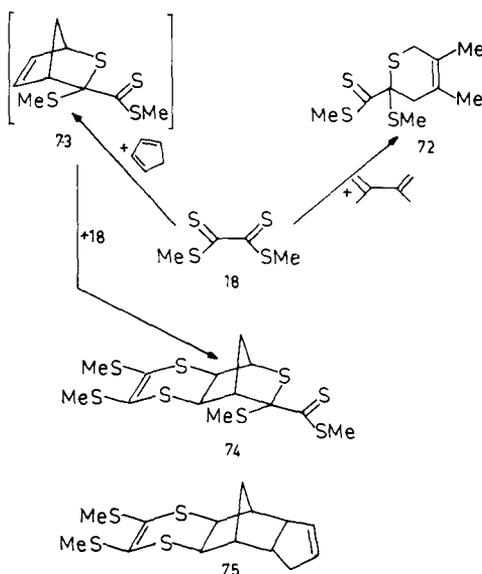
4.2. Reaktionen des Tetrathiooxalsäuredimethylesters

Die Beobachtung von Quante,⁴² daß **18** in Lösung im Gleichgewicht mit seinem Dimeren, dem 3,5,6-Tris(methylthio)-3-methyldithiocarbonyl-1,2,4-trithiin **49**, vorliegt (vgl. Kap. 3.2.), belegt eine bemerkenswerte Reaktivität von **18**.

4.2.1. Cycloadditionen mit Alkenen und Alkinen Tetrathiooxalsäureester **18** besitzt ebenso wie Dithiooxalsäureester **14** zwei konjugierte Thiocarbonylgruppen und kann deshalb auch als 1,4-Dithia-1,3-butadien aufgefaßt werden. Mit geeigneten Reaktionspartnern können **14** und **18** mit einer Thiocarbonylgruppe als 2 π -Komponente oder unter Einbeziehung beider Thiocarbonylgruppen als 4 π -Komponente reagieren und [2 + 4]- und [4 + 2]-Cycloadditionen eingehen. Auf Grund der geringeren Resonanzstabilisierung in einer Dithioestergruppierung im Vergleich zu einer Thionestergruppierung zeigt **18** eine wesentlich größere Reaktivität als **14**.^{108,109} Dies kommt schon in der nur bei **18** beobachteten Dimerisation zum Cycloaddukt **49** zum Ausdruck.

Zunächst sollen Cycloadditionen betrachtet werden, in denen **18** gegenüber Dienen als Dienophil fungiert ($[2 + 4]$ -Cycloadditionen).^{42,109}

Die Umsetzung von **18** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien liefert bei Raumtemperatur in glatter Reaktion das 5,6-Dihydro-3,4-dimethyl-6-methylthio-6-methyldithio-carbonyl-2*H*-thiin **72** (Schema 19).



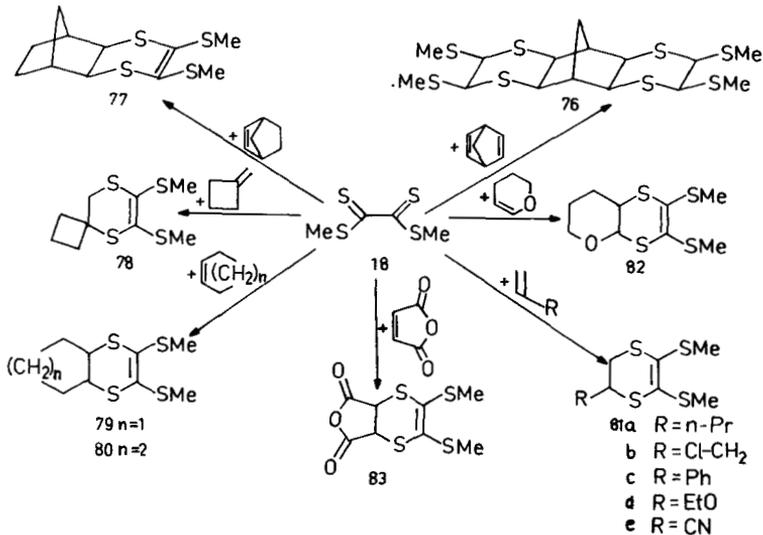
Schema 19

Mit Cyclopentadien bleibt die Umsetzung nicht auf der Stufe des zunächst gebildeten 1:1-Additionsproduktes, dem Thiabicyclohepten **73**, stehen, sondern die in dieser Verbindung vorliegende ringgespannte C=C-Doppelbindung reagiert mit einem weiteren Mol **18** im Sinne einer $[4 + 2]$ -Cycloaddition zum tetracyclischen Produkt **74**, dessen Wasserstoffatome an der Ringverknüpfungsstelle zum Dithiinring laut NMR-Daten in *endo*-Position zur Methylenbrücke stehen. Auch mit einem 100-fachen Überschuß an Cyclopentadien und bei Temperaturen zwischen $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelang ein Abfangen von **73** nicht. Beim Arbeiten zwischen $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ bildete sich das Umsetzungsprodukt **75** des dimeren Cyclopentadiens mit **18**. In diesem Falle reagiert **18** aber als 4π -Komponente, das Dicyclopentadien als Dienophil.

Die Reaktivität von **18** als 4π -Komponente ist, wie schon aus den oben angeführten Beispielen der Reaktion mit Cyclopentadien hervorgeht, besonders ausgeprägt. So bildet **18** mit den ringgespannten C=C-Doppelbindungen im Norbornadien und Norbornen bereits bei Raumtemperatur in kurzer Zeit quantitativ die Cycloaddukte **76** und **77** (Schema 20). Die größere Reaktivität von **18** gegenüber **14** zeigt sich auch in den Umsetzungen mit solchen Alkenen, wie Methylcyclobutan, Cyclopenten und Cyclohexen, bei denen die Produktbildung keinen Verlust an Spannungsenergie mit

sich führt, zu den Cycloaddukten **78**, **79** und **80** (Schema 20). Von den untersuchten Alkenen reagiert nur noch Cyclopenten mit dem Dithiooxalsäureester **14**.¹¹⁰ Cyclohexen erweist sich, wie auch bei anderen Cycloadditionen^{111,112}, als reaktionsträge. Die Umsetzungen erfordern mehrstündiges Erhitzen in überschüssigem Cyclohexen als Lösungsmittel.

Offenkettige Alkene wie 1-Penten, Allylchlorid und Styren reagieren in sehr hohen Ausbeuten zu den in 5-Stellung substituierten 5,6-Dihydro-2,3-bis(methylthio)-1,4-dithiinen **81a-c** (Schema 20).



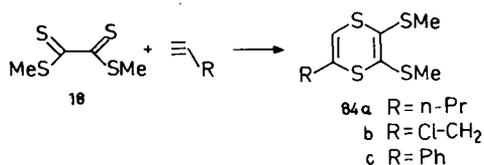
Schema 20

Elektronenreiche Olefine, als gute Dienophile bei Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf bekannt, erweisen sich auch als reaktive Dienophile bei Umsetzungen mit **18**. So reagiert Ethylvinylether bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min quantitativ zum 5-Ethoxy-5,6-dihydro-2,3-bis(methylthio)-1,4-dithiin **81d**. Dihydropyran als cyclischer Vinylether zeigt sich weniger reaktiv, reagiert aber dennoch quantitativ zum 2-Oxa-7,10-dithiabicyclo[4.4.0]dec-8-en **82**.

Elektronenarme Olefine wie Acrylnitril oder Maleinsäureanhydrid reagieren mit **18** zu den Cycloadditionsprodukten **81e** und **83**. Die Bildungsgeschwindigkeit ist aber merklich geringer als die der Derivate **81d** und **82** und entspricht in etwa der der Produkte von **18** mit Olefinen, die in ihrer Elektronenverteilung nicht beeinflusst sind.

Tetracyanoethen, der Prototyp eines elektronenarmen Olefines, und auch Tetrakis(methylthio)ethen **50** konnten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht zur Reaktion gebracht werden^{42,109}.

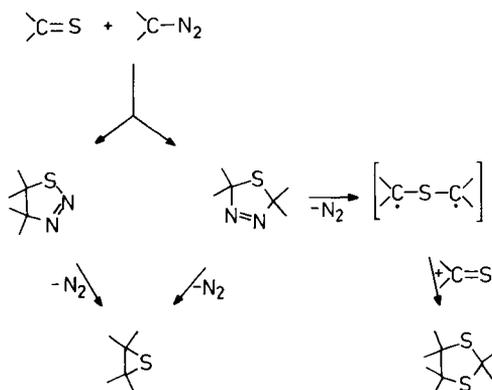
Während Dithiooxalsäureester **14** nur mit aktivierten Alkinen reagieren¹¹⁰, reagiert der Tetrathiooxalsäureester **18** sehr wohl mit gewöhnlichen Alkinen. So bildet **18** mit 1-Pentin, Propargylchlorid und Phenylethin die in 5-Stellung substituierten 1,4-Dithiine **84a-c** (Schema 21). Die bekannte geringere dienophile Reaktivität von



Schema 21

Alkinen erfordert entsprechend lange Reaktionszeiten und liefert nur Ausbeuten zwischen 50 und 70%.

4.2.2. 1,3-Dipolare Cycloadditionen Ein Merkmal von Thiocarbonylverbindungen ist ihre Fähigkeit, 1,3-dipolare Cycloadditionen einzugehen.^{113,114} So wurde die Reaktion von Thiocarbonylverbindungen mit Diazoverbindungen (Schönberg-Reaktion) ausführlich von Schönberg u. Mitarb. bearbeitet.^{115,116} Der Reaktionsablauf ist im Schema 22 dargestellt (vgl. auch Lit.¹¹⁷⁻¹¹⁹).



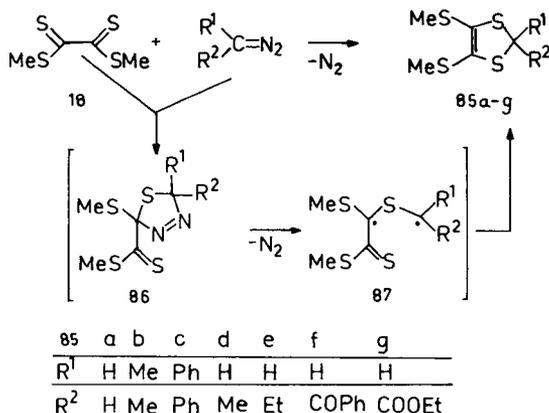
Schema 22

Auch die Thiocarbonylgruppen in Thiooxalsäureestern zeigen diese typische Reaktion mit 1,3-dipolaren Verbindungen.

18 reagiert nicht nur mit den aliphatischen Diazoverbindungen Diazomethan, Diazoethan und 2-Diazopropan, sondern auch mit Diphenyldiazomethan und den wesentlich weniger reaktiven α -Diazocarbonylverbindungen Diazoessigsäureethylester und Benzoyldiazomethan.¹²⁰ In allen Fällen entstehen in glatter Reaktion und hohen Ausbeuten 1,3-Dithiole **85a-g** (Schema 23).

In Analogie zur Schönberg-Reaktion und mechanistischen Studien dazu^{121,122} wird der im obigen Schema angegebene Reaktionsweg vorgeschlagen. Im ersten Reaktionsschritt läuft eine 1,3-dipolare Cycloaddition der Diazoverbindung an eine C=S-Bindung von **18** zu **86** ab. Unter N₂-Eliminierung geht der intermediäre, heterocyclische Ring **86** in ein Diradikal **87** (oder ein Thiocarbonylylid) über, welches zum 1,3-Dithiolsystem **85** cyclisiert.¹²⁰

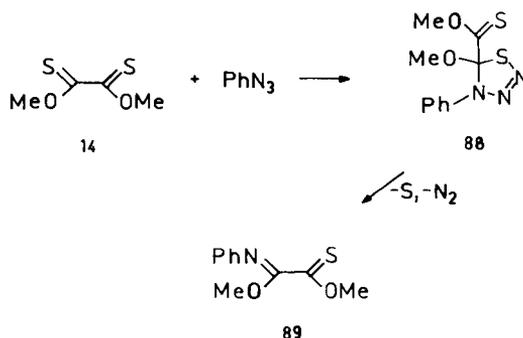
Im Gegensatz zu **18** reagieren Dithiooxalsäureester **14** mit α -Diazocarbonylverbindungen auch bei erhöhter Temperatur nicht; mit den reaktiveren Diazoalkanen



Schema 23

werden stets komplexe Gemische von Produkten unterschiedlicher Struktur erhalten. In keinem Falle konnten 1,3-Dithiole gefunden werden.¹²⁰

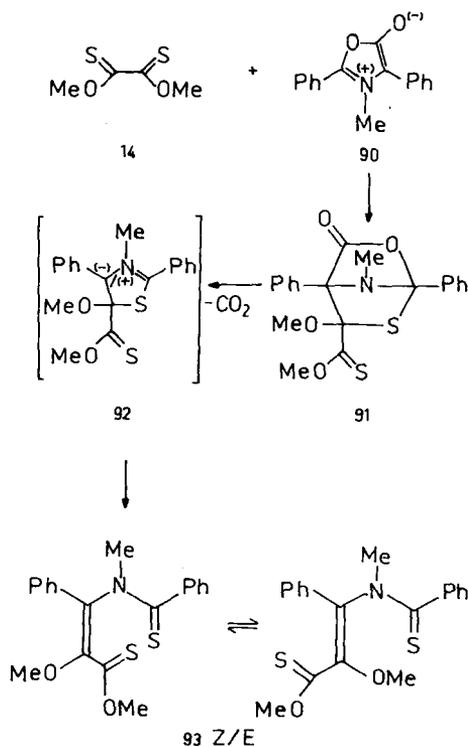
Bei Umsetzungen von Phenylazid und mesoionischen Oxazolonderivaten als 1,3-dipolare Spezies beobachteten Hartke u. Mitarb.¹²³ bei Tetrathiooxalsäureester **18** und Dithiooxalsäureester **14** entgegengesetzte Reaktivitäten. Während **14** nach 5-tägigem Stehen bei Raumtemperatur (schneller beim Erwärmen) glatt das Thiazolinderivat **88** bildet, reagiert er sonst bei Cycloadditionen weitaus reaktivere **18** nicht (Schema 24). **88** geht unter Abspaltung von elementarem Schwefel und Stickstoff in das Monothiooxalsäurederivat **89** über.



Schema 24

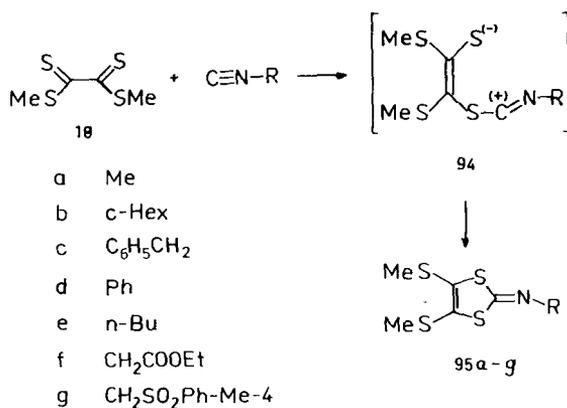
Mit quantitativer Ausbeute verlaufen die Umsetzungen von **14** mit 2,4-Diphenyl-3-methyl-1,3-oxazolium-5-olat **90** bei Raumtemperatur. Unter CO₂-Eliminierung geht das bicyclische Produkt **91** über das Intermediäre **92** in das E/Z-isomere Thioacrylsäurederivat **93** über (Schema 25).

Auch in diesem Falle konnte überraschenderweise keine Cycloaddition des Tetrathiooxalsäureesters **18** erreicht werden.



Schema 25

4.2.3. *Reaktionen mit Isocyaniden* Ähnlich wie mit Diazoverbindungen (vgl. Kap. 4.2.2.) setzt sich der Tetrathiooxalatsäureester **18** auch mit aliphatischen und aromatischen Isocyaniden im Sinne einer [4 + 1]-Cycloaddition um.^{124,125} In einer einheitlichen Reaktion entstehen bei milden Bedingungen in hohen Ausbeuten 2-Imino-1,3-dithiole **95a-g** (Schema 26).

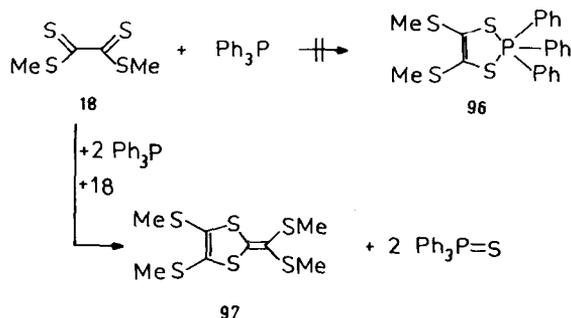


Schema 26

- a Me
- b c-Hex
- c C₆H₅CH₂
- d Ph
- e n-Bu
- f CH₂COOEt
- g CH₂SO₂Ph-Me-4

Der erste Reaktionsschritt besteht wahrscheinlich in einem thiophilen Angriff des Isocyanidkohlstoffatoms an den Schwefel einer Thiocarbonylgruppe. Unter Bildung der zwitterionischen Zwischenstufe **94**, die nicht nachgewiesen wurde, und nachfolgender Cyclisierung entstehen die 2-Imino-1,3-dithiole **95**. Isonitrile, die sich als stabilisierte, nucleophile Carbene auffassen lassen, verhalten sich bei diesen Cycloadditionen gegenüber **18** wie ein Dienophil, so wie Carbene gegenüber Dienen.⁴² Im Gegensatz zu der glatten Addition von Isocyaniden an **18** liefern analoge Umsetzungen mit Dithiooxalsäureestern **14** erst nach mehrtägigem Erhitzen Reaktionsprodukte, aber völlig anderer Struktur und von komplexer Zusammensetzung.¹²⁴

4.2.4. Reaktionen mit Phosphorverbindungen Während Reaktionen trivalenter Phosphorverbindungen mit 1,2-Dicarbonylverbindungen zu cyclischen Verbindungen mit fünfbindigem Phosphor führen,¹²⁶⁻¹²⁸ wurde bei der Umsetzung von **18** mit Triphenylphosphan nicht das erhoffte 1,3,2-Dithiaphosphol **96** erhalten.⁴² Offensichtlich spielen Desulfurierungsreaktionen von **18** eine Rolle, denn Triphenylphosphansulfid wurde isoliert. Die Bildung eines 4,5-Bis(methylthio)-2-[bis(methylthio)]methylen-1,3-dithiols **97** konnte durch NMR- und andere spektroskopische Untersuchungen gesichert werden (Schema 27). Für diese überraschende Bildung von **97** wird ein Reaktionsweg über Carben- und Thioketenzwischenstufen vorgeschlagen.⁴²

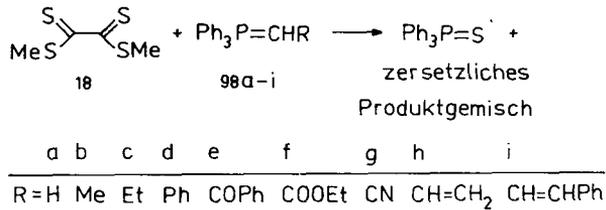


Schema 27

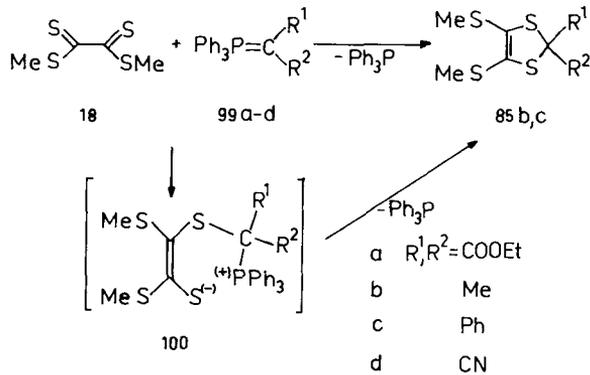
Als geeignete Reaktionspartner für **18** haben sich Alkylidetriphenylphosphorane erwiesen.¹²⁹ Unsubstituierte oder monosubstituierte Phosphorylide **98a-i** reagieren mit **18** unter Bildung von Triphenylphosphansulfid und komplexen Produktgemischen, die selbst chromatographische Aufarbeitungsversuche nicht ohne Zersetzung überstanden (Schema 28).

Im Gegensatz dazu zeigen disubstituierte Phosphorylide **99a-d** einen völlig anderen Reaktionsverlauf. Bei Raumtemperatur bilden sich in hohen Ausbeuten die 1,3-Dithiole **85b,c**, Verbindungen, die bereits durch Reaktion von **18** mit Diazoverbindungen¹²⁰ dargestellt werden konnten (vgl. Kap. 4.2.2.) (Schema 29).

Die Disubstitution am Ylidkohlstoff in den Phosphoranen **99a-d** erschwert offensichtlich einen carbophilen und begünstigt einen thiophilen Angriff an **18**. Unter



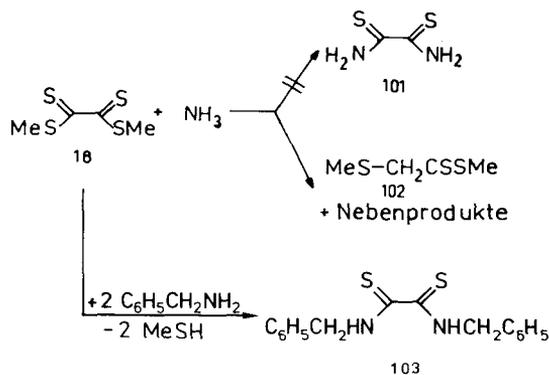
Schema 28



Schema 29

Abspaltung von Triphenylphosphan sollte aus dem Zwischenprodukt **100** unter Ringschluß das 1,3-Dithiolssystem **85** gebildet werden. Die Alkyldenphosphorane **99a,d** mit stark elektronenziehenden Substituenten zeigen auch nach längerem Erhitzen keine Umsetzung mit **18**.

4.2.5. *Reaktionen mit Ammoniak und Aminen* Über Umsetzungen des Tetrathiooxalsäureesters **18** mit *N*-Nucleophilen liegen nur wenige Ergebnisse vor.^{34,42}



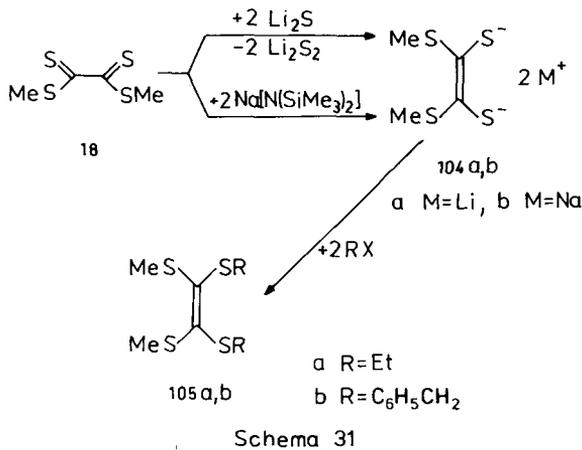
Schema 30

Bei der Reaktion von **18** mit Ammoniak wurde nicht das erwartete Dithiooxamid **101** erhalten, sondern eine breite Palette von Reaktionsprodukten, von denen eine Verbindung als Methylthiodithioessigsäuremethylester **102** identifiziert werden konnte.

Aminolysen verlaufen verhältnismäßig glatt³⁴; so liefert z. B. die Reaktion mit Benzylamin in 80%-iger Ausbeute das *N,N'*-Dibenzylthiooxamid **103**⁴².

4.2.6. Reduktion Bei Versuchen, durch Umsetzung von **18** mit wasserfreiem Lithiumsulfid, welches eine ungewöhnlich hohe Nucleophilie besitzt, Dilithiumtetrathiooxalat darzustellen, erhielten Köster u. Hartke⁵¹ überraschenderweise in einem Redoxprozeß Dilithium-1,2-bis(methylthio)-1,2-ethendithiolat **104a** und Lithiumdisulfid. Die *Z*-Konfiguration des Dianions **104a** konnte durch nachfolgende Alkylierung zu den Tetrakis(alkylthio)ethenen **105a,b** bewiesen werden.

Ähnlich überraschend reagiert Natrium-bis(trimethylsilyl)amid mit **18**. Auch hier wird durch Reduktion ein Dinatriumsalz **104b** gebildet. (Schema 31). Als Oxidationsprodukt entsteht vermutlich das Tetrakis-(trimethylsilyl)hydrazin.⁵¹



Die Reduktion von **18** bietet die Möglichkeit, unterschiedlich substituierte Tetrakis(alkylthio)ethene herzustellen, die auch auf anderen Wegen zugänglich sind.^{47,100-102}

LITERATURVERZEICHNIS

1. W. Stork und R. Mattes, *Angew. Chem.*, **87**, 452 (1975).
2. G. Adiwidjaja und J. Voß, *Chem. Ber.*, **109**, 761 (1976).
3. E. M. Ayerst und J. R. C. Duke, *Acta Crystallogr.*, **7**, 588 (1954).
4. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 396.
5. A. Christensen, H. J. Geise und B. J. van der Veken, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84**, 1173 (1975).
6. R. Mattes, W. Stork und J. Kahlenberg, *Spectrochim. Acta Part A*, **33**, 643 (1977).
7. R. Mattes und W. Meschede, *Chem. Ber.*, **109**, 1832 (1976).
8. R. Mattes, W. Meschede und W. Stork, *Chem. Ber.*, **108**, 1 (1975).
9. H. O. Jones und H. S. Tasker, *J. Chem. Soc.*, **95**, 1904 (1909).

10. W. Meschede und R. Mattes, *Chem. Ber.*, **109**, 2510 (1976).
11. U. Niemer und R. Mattes, *Chem. Ber.*, **111**, 2118 (1978).
12. W. Meschede und R. Mattes, *Chem. Ber.*, **109**, 2115 (1976).
13. R. Mattes, W. Meschede und U. Niemer, *Chem. Ber.*, **110**, 2584 (1977).
14. J. Voß und H. Gunther, *Synthesis*, **1978**, 849.
15. M. Gay-Lussac, *Ann. Chim. Phys.*, **95**, 136, 196 (1815).
16. Y. Sakurada, *Mem. Coll. Sci., Kyoto A*, **10**, 67 (1926); *Chem. Zentralbl.* **27 I**, 1300.
17. Y. Sakurada, *Mem. Coll. Sci., Kyoto A*, **10**, 79 (1926); *Chem. Zentralbl.* **27 I**, 1301.
18. B. Fetkenheuer, H. Fetkenheuer und H. Lecus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 2528 (1927).
19. K. Hartke und H. Hope, *Chem. Ber.*, **107**, 3121 (1974).
20. P. Stäglich, K. Thimm und J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.*, **1974**, 671.
21. W. Thiel, H. Viola und R. Mayer, *Z. Chem.*, **17**, 366 (1977).
22. T. Kissel, R. Matusch und K. Hartke, *Z. Chem.*, **16**, 318 (1976).
23. J. Voß, K. Thimm und L. Kistenbrügger, *Tetrahedron*, **33**, 259 (1977).
24. L. Lunazzi, G. Maccagnani, G. Mazzanti und G. Placucci, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 162.
25. G. Kiel, M. Dräger und U. Reuter, *Chem. Ber.*, **107**, 1483 (1974).
26. M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio und M. Camellini Tiripicchio, *Cryst. Struct. Commun.*, **3**, 159 (1974).
27. H. Hoppe, Dissertation, Marburg 1973.
28. U. Niemer, K. Mennemann und R. Mattes, *Chem. Ber.*, **111**, 2113 (1978).
29. V. Auger und M. Billy, *Compt. Rend.*, **136**, 555 (1903).
30. H. D. Hartzler, *U.S.* **3,717,619** (1973).
31. G. Kiel, U. Reuter und G. Gattow, *Chem. Ber.*, **107**, 2569 (1974).
32. S. Wawzonek und S. M. Heilmann, *J. Org. Chem.*, **39**, 511 (1974).
33. U. Reuter und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **421**, 143 (1976).
34. T. Kissel, Dissertation, Marburg 1976.
35. H. Hohn, E. Fitzer und H. Nedwed, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **274**, 297 (1953).
36. D. A. Tyssee, J. H. Wagenknecht, M. M. Baizer und J. L. Chruma, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 4809.
37. L. Skarlos, *U.S.* **3,720,591** (1973).
38. G. Bontempelli, F. Magno, G.-A. Mazzocchin und R. Seeber, *J. Electroanal. Chem.*, **63**, 231 (1975).
39. P. Jeroschewski, *Z. Chem.*, **18**, 27 (1978).
40. O. Hammerich und V. D. Parker, *Sulfur Rep.*, **1**, 317 (1981).
41. G. Steimecke, R. Kirmse und E. Hoyer, *Z. Chem.*, **15**, 28 (1975).
42. J. Quante, Dissertation, Marburg 1979.
43. T. Kissel, Diplomarbeit, Marburg 1975.
44. K. Hartke, T. Kissel, J. Quante und R. Matusch, *Chem. Ber.*, **113**, 1898 (1980).
45. W. Kusters und P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3502 (1974).
46. P. Iversen und M. Falsig, persönliche Mitteilung, zitiert in Lit.⁴⁴
47. M. Falsig und H. Lund, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **34**, 591 (1980).
48. M. F. Hurley und J. Q. Chambers, *J. Org. Chem.*, **46**, 775 (1981).
49. S. R. Ramadas, P. S. Srinivasan, J. Ramachandran und V. V. S. K. Sastry, *Synthesis*, **1983**, 619.
50. R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke und J. Köster, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4519 (1983).
51. J. Köster und K. Hartke, *Arch. Pharm.*, **317**, 995 (1984).
52. P. Jeroschewski und P. Hansen, *Z. Chem.*, **22**, 223 (1982).
53. H.-F. Chang, *Diss. Abstr., Int. B*, **1982**, 42(11), 4420; Ord. No. DA8209971.
54. P. Jeroschewski, *Z. Chem.*, **21**, 412 (1981).
55. P. Jeroschewski und H. Patzer, **DDR WP 200,805** (1981).
56. J. C. Lodmell, W. C. Anderson, M. F. Hurley und J. Q. Chambers, *Anal. Chim. Acta*, **129**, 49 (1981).
57. P. Jeroschewski, B. Strübing und H. Berge, *Z. Chem.*, **20**, 102 (1980).
58. H. Lund, E. Hoyer und R. G. Hazell, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **36**, 207 (1982).
59. E. Hoyer, *Comments Inorg. Chem.*, **2**, 261 (1983).
60. J. J. Maj, A. D. Rae und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4278 (1982).
61. P. V. Broadhurst, B. F. G. Johnson, J. Lewis und P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1982**, 140.
62. C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und M. Sabat, *Inorg. Chem.*, **23**, 4125 (1984).
63. C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und M. Sabat, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1984**, 1647.
64. S. Wawzonek, H.-F. Chang, W. Everett und M. Ryan, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 803 (1983).

65. P. Jeroschewski und F. Pragst, *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 131 (1983).
66. P. Jeroschewski, Dissertation B, Rostock 1984.
67. V. J. Puglisi und A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 833 (1972).
68. N. R. Armstrong, N. E. Vanderborgh und R. K. Quinn, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 615 (1975).
69. G. Gattow und W. Behrendt, "Carbon Sulfides and Their Inorganic and Complex Chemistry", in A. Senning (Ed.), "Topics in Sulfur Chemistry" (G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1977) Vol. 2, p. 200.
70. R. Steudel, *Z. Naturforsch.*, **B 21**, 1106 (1966).
71. R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **361**, 180 (1968).
72. K. J. Klabunde, M. P. Kramer, A. Senning und E. K. Moltzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 263 (1984).
73. L. Benati und P. C. Montevecchi, *J. Org. Chem.*, **41**, 2639 (1976).
74. L. Benati und P. C. Montevecchi, *J. Org. Chem.*, **46**, 4570 (1981).
75. M. Falsig, H. Lund, L. Nadjo und J. M. Saveant, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **34**, 685 (1980).
76. P. Jeroschewski, unveröffentlichte Ergebnisse.
77. R. H. Wopschall und J. Shain, *Anal. Chem.*, **39**, 1514 (1967).
78. U. Kaiser und E. Heitz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 818 (1973).
79. C. Amatore und J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5021 (1981).
80. J. R. Reynolds, F. E. Karasz, C. P. Lillya und J. W. C. Chien, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1985**, 268.
81. W. Dietzsch, P. Strauch, H. Lund und E. Hoyer, *God. Jugosl. Cent. Kristalogr.*, **18**, 41 (1983).
82. M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **289**, 141 (1957).
83. M. Schmidt und M. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **326**, 170, 182 (1963).
84. R. Engler und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **389**, 145, 151 (1972).
85. E. Gründemann und P. Jeroschewski, unveröffentlichte Ergebnisse.
86. J. B. Stothers, "Carbon ¹³C NMR Spectroscopy", (Academic Press, New York, 1972), p. 295.
87. A. Sequira, S. Srikanta und R. Chidambaram, *Acta Crystallogr.*, **B 26**, 77 (1970).
88. H. Küppers, *Acta Crystallogr.*, **B 29**, 318 (1973).
89. G. A. Jeffrey und G. S. Parry, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4864.
90. H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4756 (1962).
91. P. Jeroschewski und P. Hansen, unveröffentlichte Ergebnisse.
92. P. Hansen, P. Jeroschewski und H.-U. Kibbel, *Z. Chem.*, **23**, 96 (1983).
93. D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garret und N. D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2258 (1971).
94. D. L. Coffen und P. E. Garret, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 2043.
95. D. Seebach, K.-H. Geiß, A. K. Beck, B. Graf und H. Daum, *Chem. Ber.*, **105**, 3280 (1972).
96. D. Seebach und A. K. Beck, *Chem. Ber.*, **105**, 3892 (1972).
97. N. P. Petuchova, E. N. Dontsova und E. N. Prilezhaeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chem.*, **1979**, 467.
98. M. Falsig und H. Lund, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **34**, 545 (1980).
99. U. Schöllkopf und E. Wiskott, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **694**, 44 (1966).
100. H. Poleschner, W. John, G. Kempe, E. Hoyer und E. Fanghänel, *Z. Chem.*, **18**, 345 (1978).
101. E. M. Engler, K. H. Nichols, V. V. Patel, N. M. Rivera und R. R. Schumaker, *U.S.*, **4,111,857** (1978).
102. G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse und E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur*, **7**, 49 (1979).
103. P. Hansen und P. Jeroschewski, unveröffentlichte Ergebnisse.
104. P. Strauch, W. Dietzsch und E. Hoyer, *Z. Chem.*, **23**, 448 (1983).
105. L. Brehmer, P. Jeroschewski und P. Hansen, unveröffentlichte Ergebnisse.
106. J. R. Reynolds, J. W. C. Chien, F. E. Karasz und C. P. Lillya, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **25**, 242 (1984).
107. D. Coucouvanis und D. Piltingsrud, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5556 (1973).
108. K. Hartke, T. Kissel, J. Quante und G. Henssen, *Angew. Chem.*, **90**, 1016 (1978).
109. K. Hartke, J. Quante und T. Kämpchen, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 1482.
110. K. Hartke, G. Henssen und T. Kissel, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 1665.
111. R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, *Chem. Ber.*, **98**, 3992 (1965).
112. A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, *Chem. Ber.*, **100**, 2192 (1967).
113. K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. J. Sturm, *Chem. Ber.*, **105**, 1307 (1972).
114. D. Obrecht, R. Prewo, J. K. Bieri und H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **65**, 1825 (1982).

115. A. Schönberg, B. König und E. Singer, *Chem. Ber.*, **100**, 767 (1967).
116. A. Schönberg, E. Frese, W. Knöfel und K. Praefcke, *Chem. Ber.*, **103**, 938 (1970).
117. A. Ohno, in "Organic Chemistry of Sulfur", S. Oae (Ed.), (Plenum Press, New York, London, 1977), p. 214.
118. E. Block, "Reactions of Organosulfur Compounds", (Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978), p. 279.
119. D. S. Wulfman, G. Linstrumelle und C. F. Cooper, in "The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups", S. Patai (Ed.), (John Wiley and Sons, New York, 1978), Part 2, p. 868.
120. K. Hartke, A. Kumar, J. Köster, G. Henssen, T. Kissel und T. Kämpchen, *Chem. Ber.*, **115**, 3096 (1982).
121. I. Kalwisch, L. Xingya, J. Gottstein und R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7032 (1981).
122. I. Kalwisch und R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 3941.
123. A. Kumar, K. Hartke und J. Köster, *Chem.-Ztg.*, **106**, 144 (1982).
124. K. Hartke, A. Kumar, G. Henssen, J. Quante und T. Kämpchen, *Chem. Ber.*, **115**, 3107 (1982).
125. J. Köster und K. Hartke, *Sulfur Lett.*, **1**, 199 (1983).
126. G. M. Birum und J. L. Dever, *Abstr. Am. Chem. Soc.*, 135th Natl. Meeting, Chicago (Illinois), **1958**, 101.
127. V. A. Kukhtin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **121**, 466 (1958).
128. F. Ramirez und N. B. Desai, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3252 (1963).
129. K. Hartke, A. Kumar und J. Köster, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 267.