

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>

### 1,2,4,5-Tetrathiane - 1. Synthesen und Reaktionen

Walter Franek<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Wien, Wien, österreich

**To cite this Article** Franek, Walter(1991) '1,2,4,5-Tetrathiane - 1. Synthesen und Reaktionen', *Journal of Sulfur Chemistry*, 10: 3, 193 – 232

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/01961779108048755

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/01961779108048755>

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.

# 1,2,4,5-TETRATHIANE – I. Synthesen und Reaktionen

WALTER FRANEK

*Institut für Organische Chemie, Universität Wien, Währinger Straße 38,  
A-1090 Wien, Österreich*

*(Received February 14, 1990)*

Diese Übersicht bietet eine Darstellung der historischen Entwicklung, der Zugänglichkeit und des Reaktionsspektrums der 1,2,4,5-Tetrathiane. Es wurden Publikationen aus dem Zeitraum 1887–1989 (erste Jahreshälfte) erfaßt. – Die synthetischen Methoden sind nach vier Produktkategorien eingeteilt. Ihre weitere Klassifizierung erfolgt nach Substrat- und Reagentypen. Zur Anordnung der Reaktionen wird zunächst der Mechanismus betrachtet, dann das Produkt. – Unter den rund achtzig bekannten 1,2,4,5-Tetrathianen findet sich eine Vielfalt von Strukturen. Spirosysteme, doppelt gebundene Ringsubstituenten und sogar geladene Gruppen tauchen auf. Vorherrschend sind allerdings vierfach substituierte Verbindungen ohne funktionelle Gruppen. Methoden zum gezielten Aufbau asymmetrischer Strukturen oder von Stereoisomeren fehlen fast gänzlich. Das Repertoire zur Synthese disubstituierter Verbindungen hat sich in der jüngsten Zeit bereichert. Bei der Erforschung der Reaktivität zeigt sich großes Interesse an Reduktion und Ringgrößenänderung. Beachtenswert erscheint die Beziehung zu Thiosulfinen und Dithiiranen.

This review describes historical development, synthetic methods and reactions of 1,2,4,5-tetrathianes. Publications of the period from 1887 up to mid-1989 have been evaluated. The synthetic methods are organized by four product categories. Their further classification follows the types of substrates and reagents. For the organization of the reactions initially the mechanism is considered, then the product. Approximately eighty 1,2,4,5-tetrathianes are known today showing a variety of structures. Spiro systems, substituents with double bonds to the ring, and even charged groups appear. On the other hand compounds with four substituents and without functional groups dominate. Methods for the controlled construction of asymmetrical structures or of stereoisomers are almost completely missing. The repertory for the synthesis of disubstituted compounds has been enlarged in the most recent time. As to the investigation of the reactivity a high interest for reductions and ring-size changes can be seen. The relation to thiosulfines and dithiiranes seems to be noteworthy.

*Key words:* Conformation, dithiiranes, flavor, 1,2,4,5-tetrathianes, thiosulfines.

## INHALT

<b>I. EINFÜHRUNG</b> .....	195
<b>II. SYNTHETISCHE METHODEN</b> .....	195
1. <i>Synthese alkyl- oder arylsubstituierter 1,2,4,5-Tetrathiane</i> .....	196
1.1. <i>aus Ketonen (Aldehyden)</i> .....	196
1.1.1. <i>mit Ammoniumpolysulfidlösungen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub></i> .....	196
1.1.2. <i>mit H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/ZnCl<sub>2</sub></i> .....	198
1.1.3. <i>mit NH<sub>3</sub> oder Aminen, Schwefel und H<sub>2</sub>S</i> .....	198
1.1.4. <i>mit NaBH<sub>3</sub>S<sub>3</sub></i> .....	199
1.2. <i>aus geminalen Dibromiden und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub></i> .....	200
1.3. <i>aus geminalen Dithiolen durch Oxidation</i> .....	200
1.4. <i>aus Thioketonen und Schwefel</i> .....	201

1.5.	aus $\alpha$ -Chlorsulfonylchloriden und $\text{Na}_2\text{S}$ .....	201
1.6.	über Reduktion von Verbindungen mit geminalen Schwefelfunktionen .....	201
1.7.	aus CH-aciden Verbindungen und Dischwefeldichlorid .....	202
1.8.	aus aliphatischen Dithiocarbonsäuren über radikalische Dimerisierung .....	203
1.9.	aus Cyanodithioameisensäure über Dimerisierung .....	203
1.10.	aus Chlorthiocarbonylsulfonylchlorid über Dimerisierung .....	204
1.11.	aus Thiosulfinen/Dithiiranen über Dimerisierung .....	204
1.12.	aus 1,2,4,5,7,8-Hexathionan über Ringverengung .....	207
2.	Synthese bisalkylidensubstituierter 1,2,4,5-Tetrathiane .....	207
2.1.	Reaktionen von $\text{CS}_2$ .....	207
2.1.1.	mit Diazoverbindungen .....	207
2.1.2.	mit Yliden .....	208
2.1.3.	mit Phosphoranen .....	209
2.1.4.	mit Alkinen .....	209
2.2.	Umsetzung eines Dithiocarboxylat-Dianions mit 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetra- chlorethan .....	210
2.3.	Bestrahlung aliphatischer Dithiocarbonsäuren .....	211
2.4.	Oxidation $\alpha,\beta$ -ungesättigter geminaler Dithiole .....	211
2.5.	Umsetzung eines vinylichen Thioesters mit $\text{NEt}_3$ .....	212
2.6.	Spaltung eines Dithiolons mit $\text{NaOMe}$ .....	212
2.7.	Spaltung eines Disulfids mit $\text{KOEt}$ .....	212
2.8.	Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen .....	213
2.9.	Acylierung eines 1,2,4,5-Tetrathiansalzes .....	214
3.	Synthese von Tetrathian-Bishydrazonen .....	214
4.	Synthese von Tetrathian-Dikationen .....	214
4.1.	Oxidation von Dithiocarbamaten .....	214
4.2.	Oxidation von Thiuramdisulfiden .....	216
<b>III. REAKTIONEN</b> .....		217
5.	Reduktion .....	217
5.1.	zu geminalen Dithiolen .....	217
5.2.	zu Thiolen .....	217
5.3.	zu Kohlenwasserstoffen .....	218
6.	Ringerweiterung zu Pentathiepanen .....	218
7.	Ringverengung .....	219
7.1.	zu 1,2-Dithiiranen .....	219
7.2.	zu 1,3-Dithietanen .....	219
7.3.	zu Mischungen von 1,3-Dithietanen und 1,2,4-Trithiolanen .....	220
7.4.	zu 1,2,4-Trithiolanen .....	220
8.	Reaktion zu Thioamiden mit $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_2\text{R}$ oder $\text{NHR}_2$ .....	221
9.	Reaktion zu Amidin in Gegenwart von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ .....	222
10.	Reaktion zu Thiocarbamoyl-Phosphoniumsalzen mit $\text{Ph}_3\text{P}$ .....	222
11.	Ringspaltung und Ausbildung geminaler Schwefelfunktionen .....	222
11.1.	Bildung geminaler Dithiole .....	222
11.2.	Reaktion mit Elektrophilen .....	222
11.3.	Bildung von Heterotelluriumsalsen .....	222
11.4.	Reaktion mit Diphenylacetylen .....	223
12.	Freisetzung und Abfang von Thiosulfinen .....	223
13.	Versuche zu Reaktivität und Zersetzlichkeit .....	223
<b>IV. LITERATUR</b> .....		225
<b>SACHREGISTER</b> .....		227
<b>AUTOREN</b> .....		231

## I. EINFÜHRUNG

Tetrathiane enthalten einen Heterocyclus, in dem vier Schwefel- und zwei Kohlenstoffatome über Einfachbindungen miteinander verbunden sind. Sie stehen damit in einer Reihe zwischen Cyclohexan und *cyclo*-Hexaschwefel.

Unter den drei möglichen Isomeren sind die symmetrisch aufgebauten 1,2,4,5-Tetrathiane am bedeutendsten. Diese Verbindungen werden auch als *s*-Tetrathiane, 1,2,4,5-Tetrathiacyclohexane oder "Duplodithioketone" bezeichnet. Ihre Geschichte geht schon auf das Jahr 1887 zurück. Damals erschienen gleich drei Arbeiten: Willgerodt synthetisierte "Duplodithioacetone" (3,3,6,6-Tetramethyl-1,2,4,5-tetrathian), Fasbender versuchte die Synthese von "Diäthylidentetrasulfid" (3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian), Klason hatte ein 3,3,6,6-Tetrachlor-1,2,4,5-tetrathian erhalten, hielt es aber für Chlorthiocarbonylsulfonylchlorid. In den folgenden Jahrzehnten gerieten 1,2,4,5-Tetrathiane nahezu völlig in Vergessenheit. Erst gegen Ende der Fünfziger Jahre wurde die Thematik wieder aufgegriffen. Arbeiten von Fredga, Magnusson und Asinger leiteten eine rasche Entwicklung ein.

Folgend auf die Untermauerung der Ringstruktur des Duplodithioacetons interessierten synthetische Fragen und die Erforschung der Ringkonformationen (Bushweller). Bedeutung erlangte das Vorkommen in natürlichen und künstlichen Aromastoffen.

Strukturell zeigt sich heute schon beträchtliche Vielfalt. Es treten z. B. Alkylidenreste, Reste mit positiven Ladungen oder Spiroverknüpfungen auf. Beschränkungen in der Synthesepalette sind aber zu erkennen. Die Verbindungen sind symmetrisch gebaut, meist mit vier Substituenten. Funktionelle Gruppen sind selten.

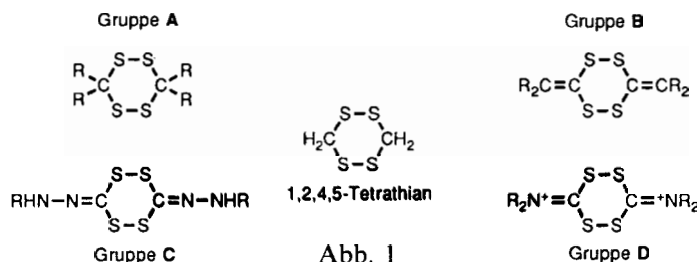
Eher zögernd hat sich die Reaktionsforschung entwickelt. Bevorzugtes Interesse fanden Reduktionsprozesse und Ringgrößenveränderungen.

Den Anstoß zur vorliegenden Arbeit gaben Versuche zur Erforschung des Thiosulfon/Dithiiran-Systems.<sup>1-4</sup> Dimerisierung dieser reaktiven Verbindungen führt zu 1,2,4,5-Tetrathianen.

Bekanntere Übersichten zur Thematik erfassen die frühe Entwicklung (bis etwa 1962)<sup>5</sup> und ermöglichen Vergleiche mit verwandten sauerstoff- oder schwefelhaltigen Heterozyklen.<sup>6</sup> Die vorliegende Arbeit beruht auf einer CAS-Substruktur-Suche am 3.11.1988, ergänzt und aktualisiert über *Chemical Abstracts* bis *C.A.* **112**, Nr. 5 (1990).<sup>7</sup>

## II. SYNTHETISCHE METHODEN

1,2,4,5-Tetrathiane lassen sich in vier Gruppen zusammenfassen (Abb. 1). Bei der Synthese fällt auf, daß Veränderungen des Substitutionsmusters nahezu ausschließlich



über Ringaufbau zustande kommen. Das synthetische Repertoire zeigt wenig Gemeinsamkeiten beim Zugang zu den Gruppen A, B oder C/D.

## 1. SYNTHESE ALKYL- ODER ARYLSUBSTITUIERTER 1,2,4,5-TETRATHIANE

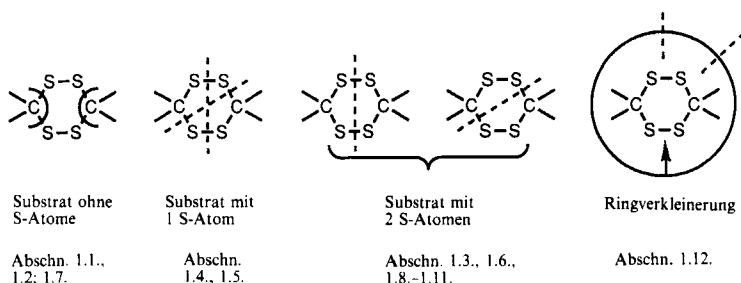


Abb. 2

Entsprechend Abb. 2 läßt sich folgende Einteilung treffen;

a) Reaktionen schwefelfreier Substrate:

Schwefel kann nucleophil (Abschn. 1.1., 1.2.) oder elektrophil (Abschn. 1.7.) eingeführt werden.

b) Reaktionen schwefelhaltiger Substrate:

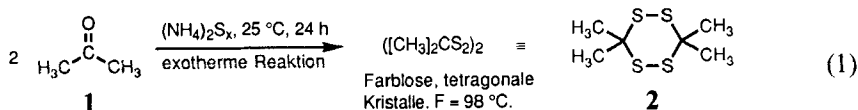
Substrate mit je einem Schwefelatom (Abschn. 1.4., 1.5.).

Substrate mit je zwei Schwefelatomen (bei Abschn. 1.11. reaktive Zwischenstufen mit je zwei Schwefelatomen), die symmetrisch (Abschn. 1.3., 1.6., 1.11./Dithiirane) oder unsymmetrisch angeordnet sein können.

Ringverkleinerungen (Abschn. 1.12.).

### 1.1. Synthesen aus Ketonen (Aldehyden)

1.1.1. mit Ammoniumpolysulfidlösungen  $(NH_4)_2S_x$ . C. Willgerodt beschrieb 1887 die Umsetzung von Aceton **1** mit "geschwefeltem Schwefelammonium".<sup>8</sup> Nach der chemischen Analyse lag eine Verbindung mit der Formel  $(CH_3)_2CS_2$  vor. Da sie erst bei 243 °C siedete, das von Wislicenus entdeckte Duplothioacetone  $[(CH_3)_2CS]_2$  aber schon bei 185 °C, mußte es sich um das Dimere  $[(CH_3)_2CS_2]_2$  handeln. Willgerodt bezeichnete es als Duplodithioacetone **2**. Ähnliche Versuche mit aromatischen und araliphatischen Ketonen führten nur zu schwefelfreien Produkten.



Magnusson konnte die Reaktionsbedingungen zur Synthese von Duplodithioacetone **2** verbessern: Über Umsetzung von Aceton in wäßrig-ethanolischer Ammoniumpolysulfidlösung (3 d, ca. 4 °C) lassen sich harzige Produkte vermeiden.<sup>9</sup>

Als Nebenprodukt wurde Duplodithioacetone **2** bei der Synthese von Bis(methylcyclopentadienyl)titanpentasulfid gefunden.  $(\text{MeCp})_2\text{TiCl}_2$  ( $\text{MeCp} = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) und Ammoniumpolysulfid reagierten in Aceton.<sup>10</sup>

Die Umsetzung von Cyclobutanon mit wäßriger  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung führte zu einer Spiroverbindung **3** (Abb. 3).<sup>11</sup>

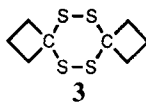


Abb. 3

Nach der Methode von Magnusson konnten folgende Tetrathiane erhalten werden (Abb. 4):

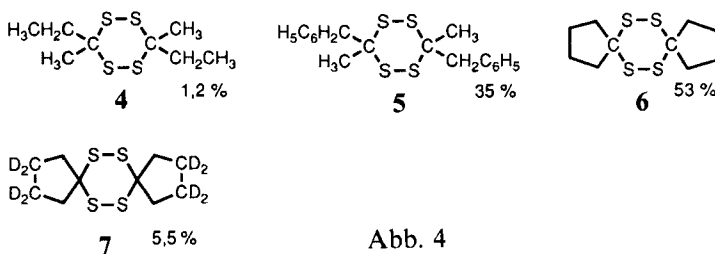


Abb. 4

Als Ausgangsverbindungen dienen 2-Butanon,<sup>12</sup> Phenylacetone,<sup>13</sup> Cyclopentanone<sup>9,13,14</sup> und 3,3,4,4- $d_4$ -Cyclopentanone.<sup>12</sup> **6** wurde auch in wäßriger Lösung gewonnen.

Cyclohexanon gab unter den Bedingungen der Duplodithioacetone-Synthese von Magnusson (siehe oben) ein Pentathiepan **8** (Abb. 5).<sup>9</sup>

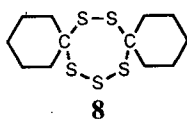


Abb. 5

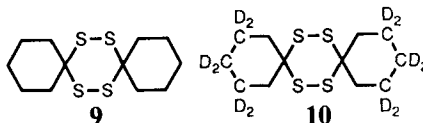


Abb. 6

Dies steht im Gegensatz zum Reaktionsverlauf bei Fredga<sup>14</sup> und Bushweller<sup>12</sup> (Abb. 6). Sie erhielten im wäßrigen Medium Tetrathiane **9** und **10**. Der Produkttyp hängt somit von der Art der Ausgangsstoffe *und* der Art der Reaktionsbedingungen ab.

In konzentrierten wäßrigen  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösungen wurde das Tetrathian **9** des Cyclohexanons erhalten – unabhängig von niedrigerem ( $x = 2$ -bis  $4$ )<sup>14</sup> oder höherem Schwefelgehalt ( $x = 5$ )<sup>15</sup> des Polysulfids. Mit Ammoniumpentasulfidlösung wurde eine Ausbeute von 6 % erzielt.

Im Gegensatz dazu lieferte Cycloheptanon in wäßrigen  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösungen ( $x = 2$  bis  $4$ ) das Pentathiepan **11** (Abb. 7).<sup>14</sup>

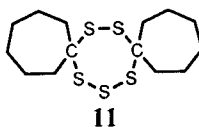
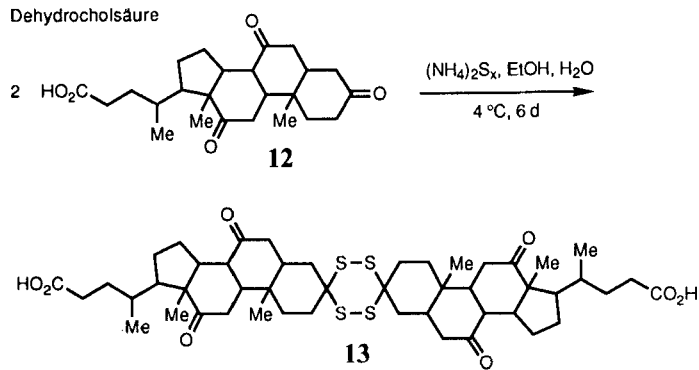


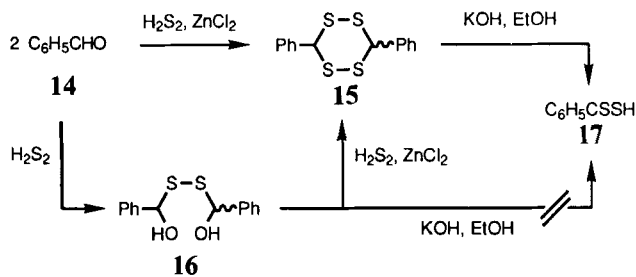
Abb. 7

Dehydrocholsäure **12**, Pregnan-3,20-dion und Coprostanon können nach der Methode von Magnusson in guten Ausbeuten zu Tetrathianen umgesetzt werden.<sup>16</sup> Die Reaktion läuft regiospezifisch in Position 3 ab. –Testosteron, Androstendion, Progesteron und Cholestenon, die keine Carbonylgruppe in Position 3 eines gesättigten A/B-*cis*-Systems besitzen, reagieren kaum. –Die Tetrathian-Steroide besitzen Bedeutung zur Synthese von Thiolen.



(2)

*1.1.2. Synthesen mit H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/ZnCl<sub>2</sub>* 1909-1910 veröffentlichten Bloch et al. Synthesen des Diphenyltetrathians **15** (Schema 1).<sup>17-20</sup> Die Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus orientierten sich an den Arbeiten von A. v. Baeyer u. V. Villiger, die Diphenyltetroxan aus Benzaldehyd und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gewonnen hatten.



SCHEMA 1.

Als reaktive Zwischenstufe wurde auch 3-Phenyl-1,2-dithiiran in Betrachtung gezogen.

Nach den Eigenschaften des Produkts – ein bräunliches Harz, das beim Eingießen in kaltes Wasser amorph, bisweilen glasig erstarrte – ist eher auf ein Polymer mit der Einheit (S-CHPh-S) zu schließen. Schütteln mit alkoholischem Alkalihydroxid lieferte Dithiobenzoessäure **17**, z.B. als Bleisalz, in 70-75 % Ausbeute.

*1.1.3. Synthesen mit NH<sub>3</sub> oder Aminen, Schwefel und H<sub>2</sub>S* Asinger et al. zeigten,<sup>21-23</sup> daß Aldehyde und Ketone mit Schwefel unter Einleiten von NH<sub>3</sub> Δ<sup>3</sup>-Thiazoline (z. B. **18**) liefern. Gleichzeitiges Einleiten von H<sub>2</sub>S unterdrückt diese Reaktion und führt zu 1,2,4-Trithiolanen (z.B. **19**).

Daneben können dann 1,2,4,5-Tetrathiane auftreten. Aceton, 3-Pentanon und Cyclohexanon reagieren auf diese Weise zu **2**, **20** und **9** (Abb. 8). Anstelle von  $\text{NH}_3$  eignen sich auch primäre Amine (z.B. 1-Butanamin).

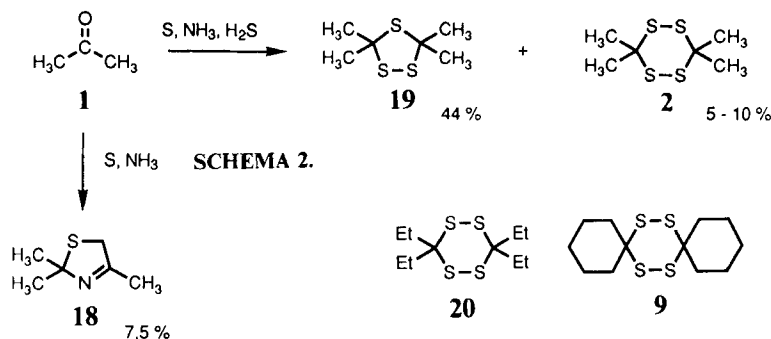
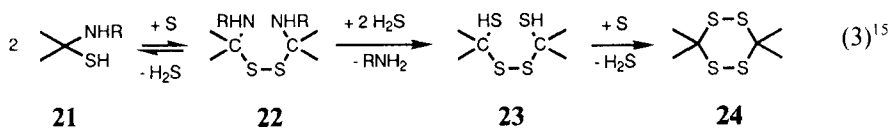


Abb. 8

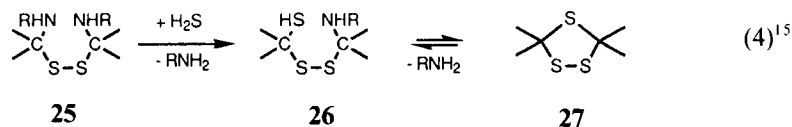
In einer Modifikation des Verfahrens werden aus 116 g Aceton, 206 g Diisobutylamin, 64 g Schwefelblüte und überschüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  106 g Duplodithioacetone **2** (50 %) gewonnen.<sup>15</sup> Die Reaktionszeit ist erheblich kürzer als bei früheren Verfahren.

Zum Reaktionsmechanismus wird angenommen:

Ketone reagieren mit primären/sekundären Aminen zunächst zu Iminen/Enaminen. Sie werden von  $\text{H}_2\text{S}$  in Mercaptoamine **21** übergeführt. Oxidative Schritte und Reaktion mit  $\text{H}_2\text{S}$  leiten weiter zum Tetrathian-System **24**.

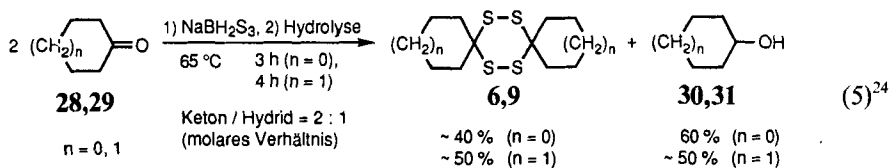


Geringeres Angebot an Schwefel begünstigt die Bildung von Trithiolanen **27**:



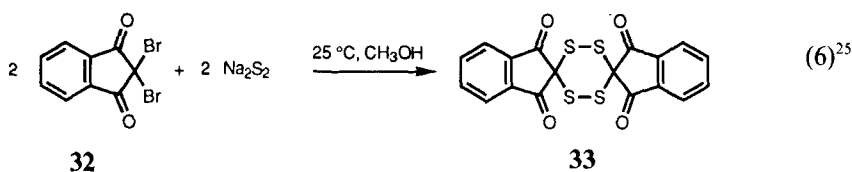
1.1.4. Synthesen mit  $\text{NaBH}_2\text{S}_3$  Spirocyclische Tetrathiane sind (neben Alkoholen) auch aus Cyclopentanone **28** oder Cyclohexanon **29** und  $\text{NaBH}_2\text{S}_3$  zu erhalten. Cyclische und acyclische Ketone führen bei  $25^\circ\text{C}$  und äquimolarem Ansatz ausschließlich und meist in hervorragender Ausbeute zu Alkoholen (7)<sup>24</sup>.





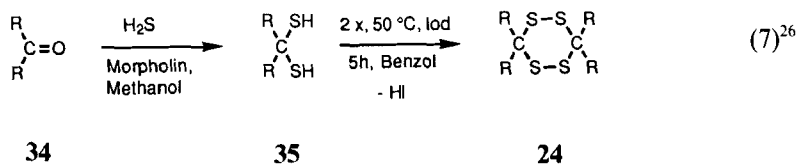
### 1.2. Synthesen aus geminalen Dibromiden und $\text{Na}_2\text{S}_2$

Reaktion von 2,2-Dibrom-1,3-indandion **32** mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$  führt zur Tetrathianverbindung **33**.<sup>25</sup>



### 1.3. Synthesen aus geminalen Dithiolen durch Oxidation

Geminale Dithiole **35** lassen sich mit Iod oxidativ zu Tetrathianen **24** koppeln.<sup>26</sup>



Substitution/geminales Dithiol **35** (Ausbeute/%) / Tetrathian **24** (Ausbeute/%) : Dimethyl/30/ca. 5; Tetramethylen/70/< 10; Pentamethylen/80/24. Analog kann aus dem geminalen Dithiol **36** des Phenylacetons über oxidative Kopplung mit Iod das Tetrathian **5** gewonnen werden (Abb. 9).<sup>13</sup>

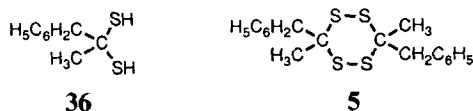
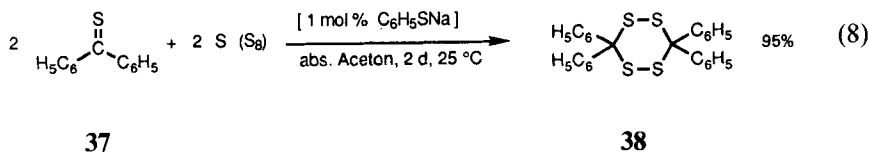


Abb. 9

Bei der Reaktion von 1,1-Ethandithiol mit einer ethanolischen Lösung von Iod entstehen 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan (*cis*- und *trans*-Isomere) und ein Stereoisomer des 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathians.<sup>27</sup> Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dürfte das andere Stereoisomer isomerisiert werden.

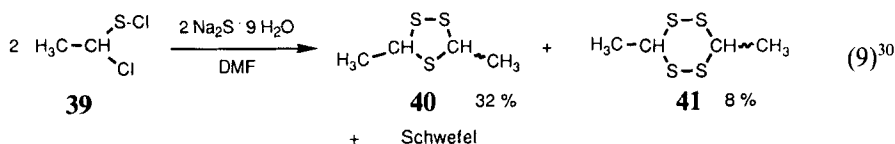
#### 1.4. Synthesen aus Thioketonen und Schwefel

Umsetzung von Thiobenzophenon mit Schwefel unter Katalyse mit Natriumthiophenolat gibt in hervorragender Ausbeute 3,3,6,6-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetrathian.<sup>28,29</sup>



Reduktion der Schwefelmenge auf die Hälfte führt nicht zu Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan – wie dies bei Auftreten des Thiosulfins  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CS}_2$  zu erwarten wäre – sondern wieder zum Tetrathian **38** (5 d Reaktionszeit, 2 mol %  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$ , 77 % Ausbeute bezogen auf Schwefel).<sup>28</sup> Aliphatische Thioketone reagieren ebenfalls in hohen Ausbeuten zu Tetrathianen.<sup>29</sup>

#### 1.5. Synthesen aus $\alpha$ -Chlorsulfonylchloriden und $\text{Na}_2\text{S}$



Tetrathian **41** tritt in Nahrungsmitteln auf. - Die angegebene Synthese verkürzt einen bekannten Zugang zu Trithiolanen.  $\alpha$ -Chlorsulfonylchlorid **39**, das über Chlorolyse von Diethyldisulfid zu erhalten ist, wurde dabei zunächst mit KI reduktiv zum Disulfid **42** gekoppelt (Abb. 10). Erst dann wurde mit Natriumsulfid behandelt.<sup>31</sup> - Zur Synthese 3,6-disubstituierter Tetrathiane wäre die Umsetzung von **42** mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  zu überlegen.

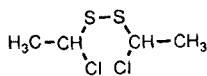
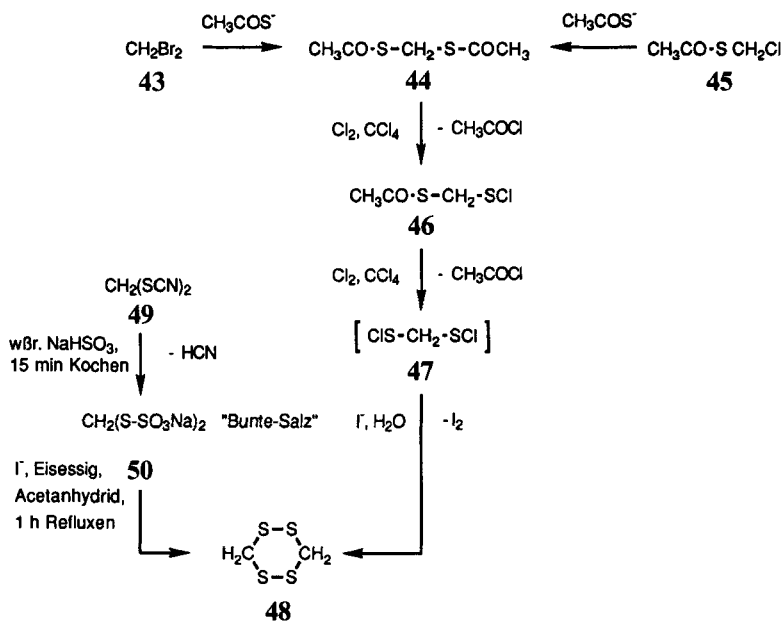
**42**

Abb. 10

#### 1.6. Synthesen über Reduktion von Verbindungen mit geminalen Schwefelfunktionen

Dies ist nach wie vor der einzige bekannte vollsynthetische Zugang zur Stammverbindung der 1,2,4,5-Tetrathiane (Schema 3).<sup>32</sup> Die Verbindung **48** spielt eine Rolle als Inhalts- und Aromastoff von Nahrungsmitteln (z.B. Shiitake-Pilzen).



SCHEMA 3.

### 1.7. Synthesen aus CH-aciden Verbindungen und Dischwefeldichlorid

*N,N'*-Disubstituierte Malondiamide **51** lassen sich in guten Ausbeuten (Tab. 1) mit Dischwefeldichlorid zu Tetrathianen umsetzen (10).<sup>33</sup> Früher waren hier als Reaktionsprodukte Thiosulfine **58** bzw. Dithiirane **59** formuliert worden (Abb. 11).<sup>34</sup>

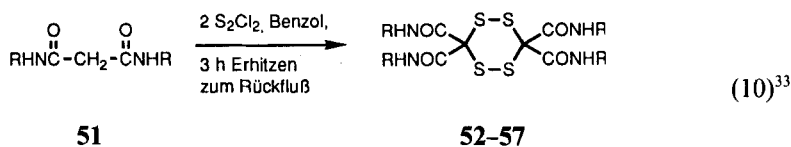


Tabelle 1.

R	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
Ausbeute	80%	90%	92%	85%	77%	—

Strukturvorschläge  
von Naik:<sup>34</sup>

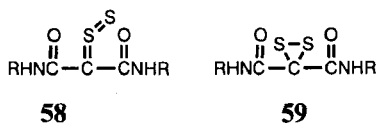
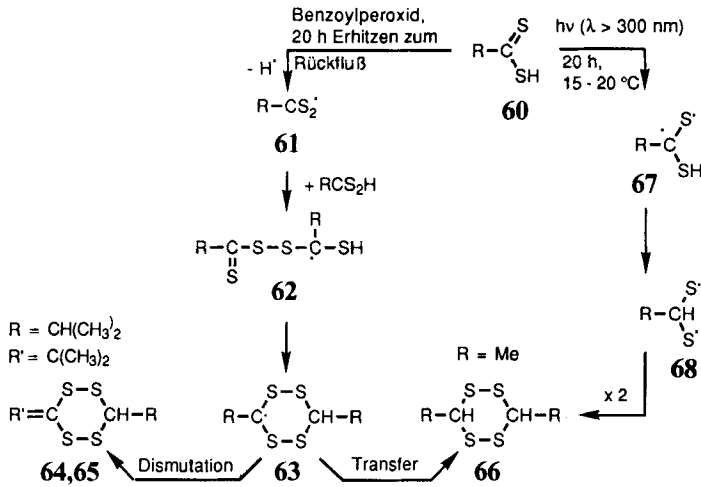


Abb. 11

Eine Übertragung dieser gut handhabbaren Reaktion auf andere CH-acide Verbindungen erscheint von Interesse.

### 1.8. Synthesen aus aliphatischen Dithiocarbonsäuren über radikalische Dimerisierung

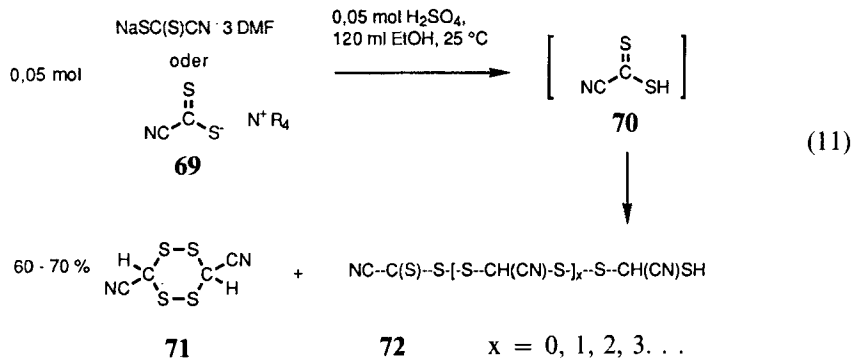
Benzolische Lösungen aliphatischer Dithiocarbonsäuren **60** geben unter der Einwirkung von Peroxiden oder bei Bestrahlung vor allem Oligomere, daneben auch Tetrathiane **64-66** und Trithiolane (Schema 4).<sup>35</sup>



SCHEMA 4<sup>35</sup>.

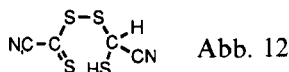
### 1.9. Synthese aus Cyanodithioameisensäure über Dimerisierung

Bei Freisetzung von Cyanodithioameisensäure **70** entstehen ein Tetrathian **71** sowie niedermolekulare cyclische oder kettenförmige Disulfide **72** (11).<sup>36</sup>



Untersuchungen mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ( $\text{DMSO-}d_6$ ) zeigen nach Auflösung von kristallinem **71** ( $\delta = 6,54$  ppm) eine rasche Gleichgewichtsreaktion zu **72** ( $x = 0$ ,  $\delta = 5,63$  ppm) an. Innerhalb einer Stunde wird **71** gänzlich zersetzt, wobei **72** ( $x \geq 0$ ) und Schwefel entstehen. **71** bildet sich vermutlich über thiophile Additionsreaktionen (Abb. 12).

Produkt der ersten thiophilen Addition:



73

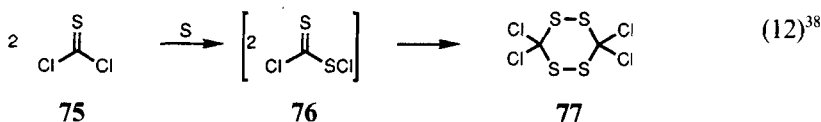
Es wäre auch daran zu denken, daß die Reaktion über sigmatrope Wanderung des Wasserstoffatoms eingeleitet würde. Die entsprechende reaktive dipolare Zwischenstufe **74** (Abb. 13) war aber bisher nicht nachzuweisen. Abfangprodukte mit Ethin-1,2-dicarbonsäureestern fehlen.



74

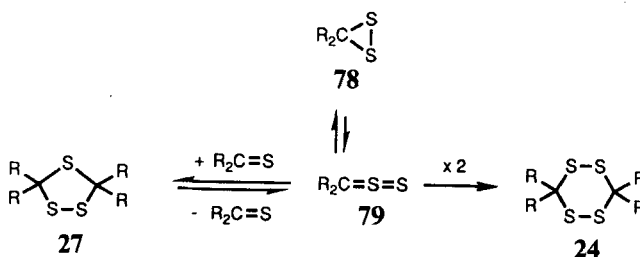
#### 1.10. Synthese aus Chlorthiocarbonylsulfonylchlorid über Dimerisierung

Bei der 1887 beschriebenen Schwefelung von Thiophosgen **75** entsteht, aus massenspektroskopischen Ergebnissen folgend, nicht Chlorthiocarbonylsulfonylchlorid **76**<sup>37</sup> sondern des Tetrathian **77**.<sup>38</sup>



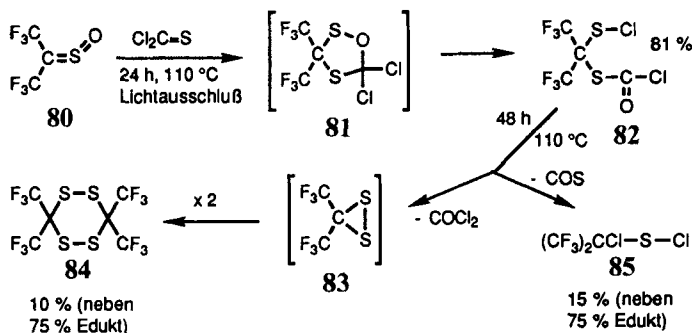
#### 1.11. aus Thiosulfinen/Dithiirane über Dimerisierung

Thiosulfine<sup>1-3,39-41</sup> (bzw. Dithiirane) stehen in enger Beziehung zu 1,2,4,5-Tetrathianen und 1,2,4-Trithiolanen, in die sie durch Cycloaddition – mit sich selbst oder einer Thiocarbonylverbindung – übergehen können. Umgekehrt ist daran zu denken, diese Verbindungen als stabile Lagerformen zu nutzen, aus denen man Thiosulfine (bzw. Dithiirane) bei Bedarf freisetzt (Schema 5).<sup>41,28</sup>

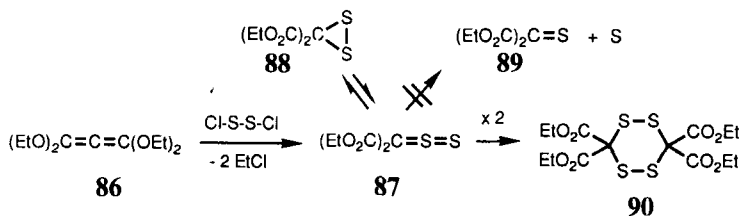


SCHEMA 5.

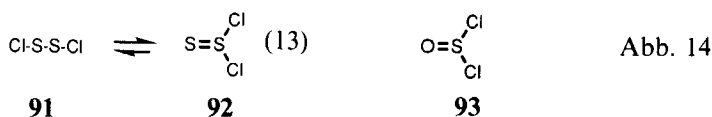
Bis(trifluormethyl)sulfon **80** reagiert mit Thiophosgen zum Vorläufer **82** eines Dithiirans. Beim Erhitzen entstehen daraus das  $\alpha$ -Chlorsulfensäurechlorid **85** und über Dithiiran-Dimerisierung das Tetrathian **84** (Schema 6).<sup>42</sup>



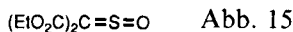
Tetraethoxyallen **86** gibt mit Dischwefeldichlorid – vermutlich über Dimerisierung des Thiosulfins **87** oder des Dithiirans **88** – in 83 % Ausbeute das Tetrathian **90**. Schwefel und die Thiocarbonylverbindung **89**, Produkte aus einer Thiosulfindissoziation, werden nicht gefunden (Schema 7).<sup>43</sup>



Für das Reaktionsgeschehen könnte auch eine Gleichgewichtsreaktion von Dischwefeldichlorid mit seinem Tautomerem Bedeutung haben (13).<sup>40</sup>



Bei der Reaktion von Thionylchlorid **93** (Abb. 14) mit Tetraethoxyallen entsteht Sulfin **94** (Abb. 15). Es läßt sich über eine Diels-Alder-Reaktion abfangen.



**94**

1887 versuchte Heinrich Fasbender aus Dihydro-2,4,6-trimethyl-4*H*-1,3,5-dithiazin (Thialdin) **95** 1,1-Ethandithiol freizusetzen und es oxidativ zum Tetrathian **66** zu dimerisieren. Da kein kristallines Produkt isoliert werden konnte, dürfte ein Polymer vorgelegen haben (14).<sup>44</sup>



3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian **66** wurde erstmals 1978 beschrieben,<sup>30</sup> 1988 im größeren, präparativen Maßstab als farbloses Öl (Mischung der *cis/trans*-Isomere) rein erhalten.<sup>45</sup> Bemerkenswert ist, daß auch in der moderne Synthese (Gl. 15, Tab. 2, R = CH<sub>3</sub>) wie bei Fasbender Dihydro-2,4,6-trimethyl-4*H*-1,3,5-dithiazin **95** oxidiert wird (*N*-Bromsuccinimid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -78 °C).

Geht man von aromatischen Aldehyden **96** aus, können in guten Ausbeuten (Tab. 2) 3,6-Diaryl-1,2,4,5-tetrathiane **101-104** erhalten werden (15).

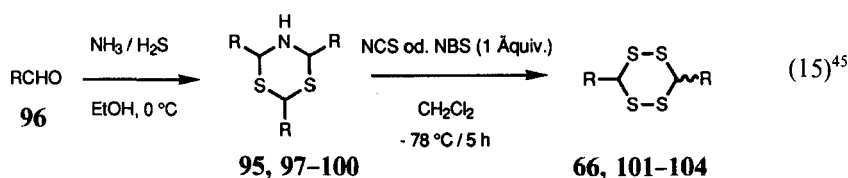
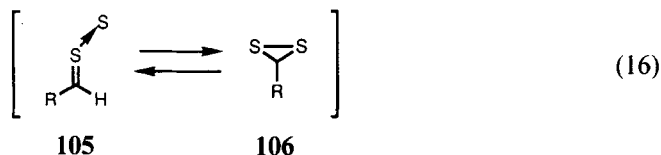


Tabelle 2.

R	NXS	Ausbeute/ % (Tetrathian)	cis/trans
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NCS	72	3/2
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NBS	81	3/2
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NBS	62	3/2
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NBS	75	4/3
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NBS	55	7/4
CH <sub>3</sub>	NBS	30	nicht bestimmt

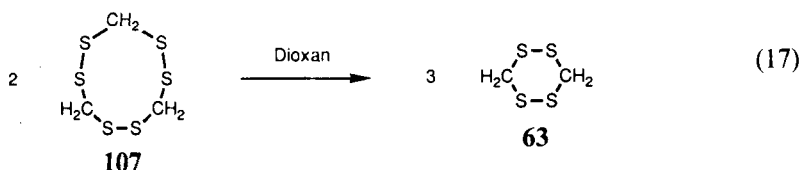
Die *cis-trans*-Isomere konnten über Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub> getrennt werden. Die jeweils tiefer schmelzenden Verbindungen neigten aber zur Isomerisierung.

Zum Reaktionsablauf wird angenommen: Die Oxidation mit NCS oder NBS setzt Thial-*S*-sulfide (≡ Thiosulfine von Aldehyden) **105** oder Dithiirane **106** frei (16), die dann zu Tetrathianen dimerisieren. -Thial-*S*-sulfide werden hier vermutlich erstmalig als reaktive Zwischenstufen beschrieben.



### 1.12. aus 1,2,4,5,7,8-Hexathionan über Ringverengung

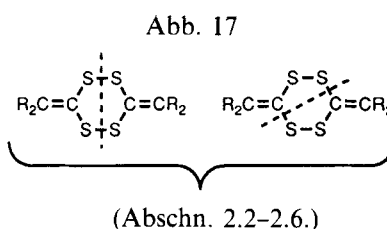
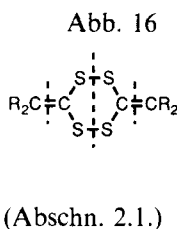
1,2,4,5,7,8-Hexathionan **107** läßt sich chromatographisch aus  $\text{CHCl}_3$ -Auszügen von Bohnen des Mimosengewächses *Parkia speciosa* (L.) Hassk isolieren. Versuche, aus Dioxan umzukristallisieren, zersetzen das Polysulfid zu 1,2,4,5-Tetrathian **63** (17).<sup>46-47</sup>



## 2. SYNTHESE BISALKYLIDENSUBSTITUIERTER 1,2,4,5-TETRATHIANE

Die Synthese geht hier ausnahmslos von Substraten aus, in denen bereits Bindungen zwischen Kohlenstoff- und Schwefelatomen des künftigen Ringes bestehen. Beispiele solcher Substrate sind Dithiocarbonsäuren oder Schwefelkohlenstoff.

Bindungen zwischen den Substituenten und den künftigen Ringkohlenstoffatomen werden im Verlauf der Reaktion geknüpft (Abschn. 2.1., Abb. 16) oder bestehen bereits (Abschn. 2.2.-2.6., Abb. 17). Ein besonderer Fall liegt bei der Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen vor (Abschn. 2.7.): Ein Teil der angeregten Moleküle setzt atomaren Schwefel frei. Er steht zum Aufbau schwefelreicher Ringe zur Verfügung und ermöglicht die Bildung von Tetrathianen.



### 2.1. Reaktionen von $\text{CS}_2$

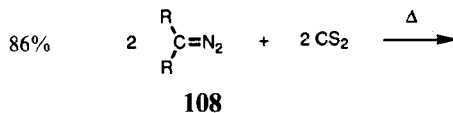
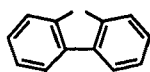
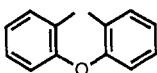
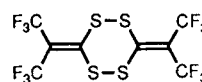
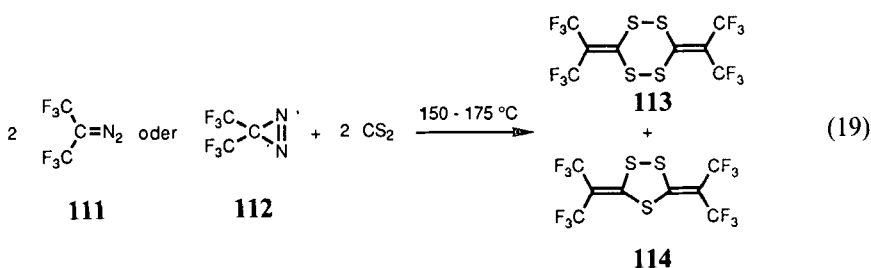
**2.1.1. mit Diazoverbindungen** Aus Schwefelkohlenstoff und Diaryldiazomethanen entstehen nach Schönberg 3,6-Dimethylen-1,2,4,5-tetrathiane (18).<sup>48</sup>

Raasch zeigte eine ähnliche Reaktion des 2-Diazo-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropans **111**. Mit  $\text{CS}_2$  entstand bei  $150^\circ\text{C}$  das Tetrathian **113** (4,9% Ausbeute). Bei  $175^\circ\text{C}$  oder bei Umsetzung des Diazirins **112** wurde ein 1,2,4-Trithiolan **114** erhalten (20 bzw. 37%) –vermutlich über Abbau des Tetrathians **113** (19).<sup>49-50</sup>

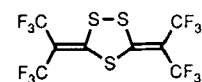


Tabelle 3.

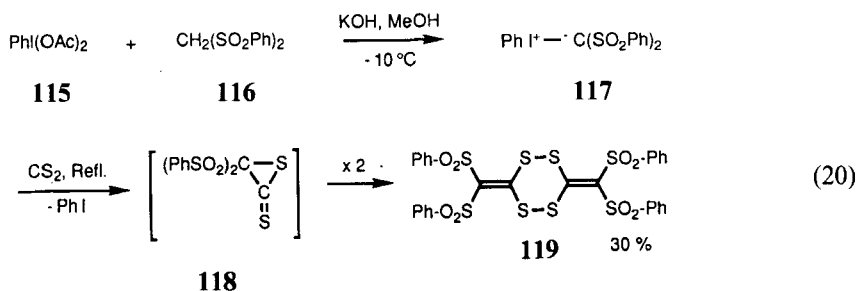
R	R	Ausbeute (Tetrathian)
Ph	Ph	64%

**108****109****110****113**

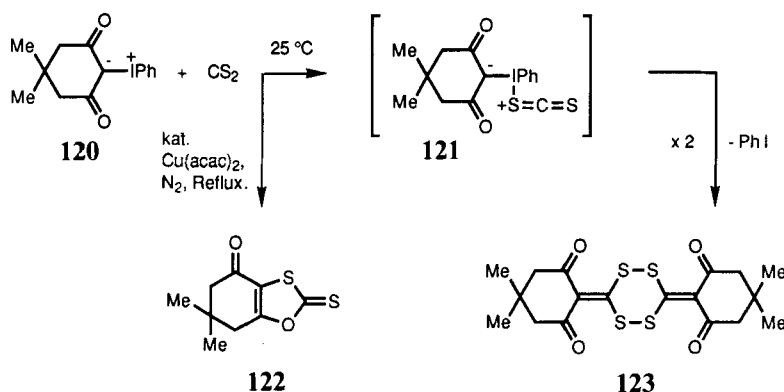
(19)

**114**

2.1.2. *Reaktionen von CS<sub>2</sub> mit Yliden* Reaktion eines neuen hypervalenten Iodoniumylids mit CS<sub>2</sub> lieferte das Tetrathiantetrasulfon **119** (20).<sup>51-52</sup>

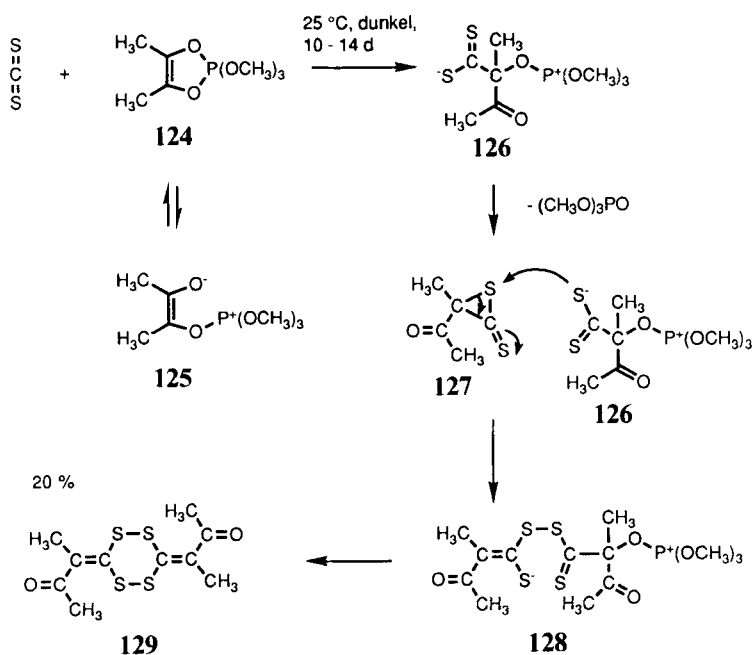
**118**

Phenyliodoniumdimedonat gab in CS<sub>2</sub> ein Tetrathian **123**, bei Zusatz katalytischer Mengen von Cu(acac)<sub>2</sub> hingegen eine Thiocarbonylverbindung **122** (Schema 8).<sup>52</sup> (acac = Acetylaceton)



SCHEMA 8.

2.1.3. *Reaktionen von  $\text{CS}_2$  mit Phosphoranen* Diacetyl und Trimethylphosphit können zum Phosphoran **124** cyclisiert werden, das sich *in situ* mit dem Lösungsmittel  $\text{CS}_2$  zu Tetrathian **129** umsetzt (Schema 9).<sup>53</sup>



SCHEMA 9.

2.1.4. *Reaktionen von  $\text{CS}_2$  mit Alkinen* Aus 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butin **130** und  $\text{CS}_2$  wird über die Zwischenstufe von Carbenen in guter Ausbeute (Tab. 4) das Tetrathian **133** erhalten (21). In Gegenwart von Trifluoressigsäure wird quantitativ das 2:2-Addukt **131** gebildet (Tab. 4).<sup>54-57</sup> Alkine ohne elektronenziehende Gruppen reagieren nicht.

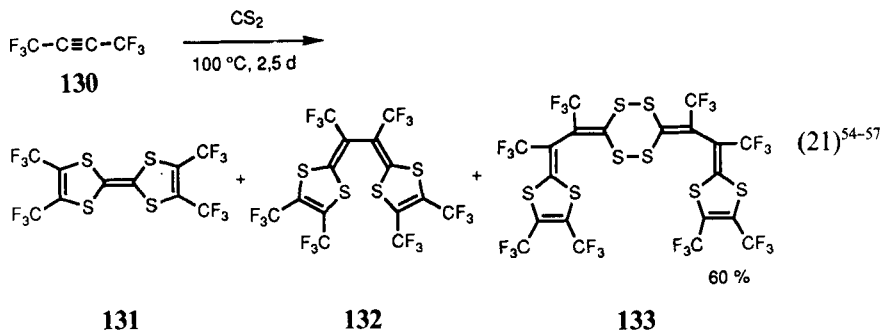
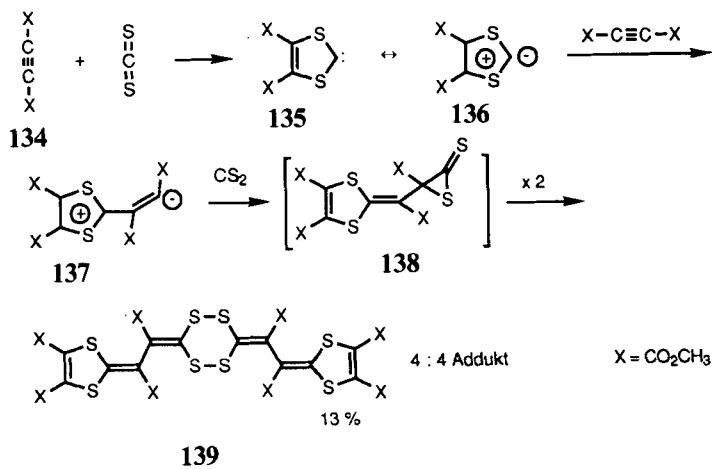


Tabelle 4.

Reaktanten (CS <sub>2</sub> :Ethin)	Ausbeuten 2:2-Addukt <b>131</b>	3:2-Addukt <b>132</b>	4:4-Addukt (= Tetrathian) <b>133</b>
3:1	2%	60%	20%
6:1	--	8%	60%
5:2	100%	--	--

(Ggw. von TFA, 4 d)

Acetylendicarbonsäuredimethylester **134** gibt mit Schwefelkohlenstoff ebenfalls ein 4:4-Addukt **139** (16 d Erhitzen zum Rückfluß, Schema 10).<sup>58,54-55</sup>

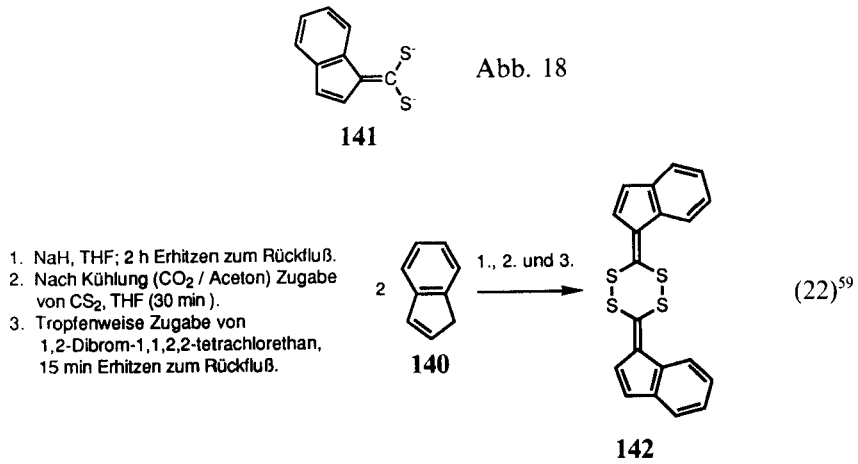


SCHEMA 10.

## 2.2. Umsetzung eines Dithiocarboxylat-Dianions mit 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan

Ausgehend von Inden **140** wird das Dianion **141** (Abb. 18) gewonnen. Unter dem

Einfluß von 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan erfolgt Oxidation und Dimerisierung zu Tetrathian **142** (22).<sup>59</sup>

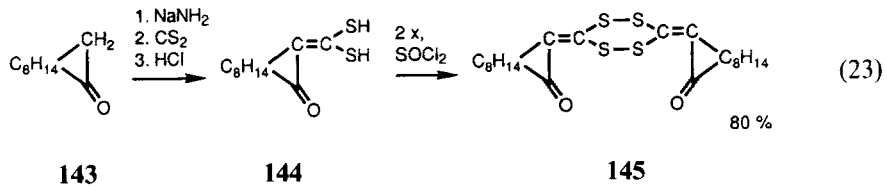


### 2.3. Bestrahlung aliphatischer Dithiocarbonsäuren

Die Reaktion führt zu Produktmischungen, die 3-Alkyl-6-alkyliden-1,2,4,5-tetrathiane **64-65** enthalten (siehe Abschn. 1.8.).<sup>35</sup>

### 2.4. Oxidation $\alpha,\beta$ -ungesättigter geminaler Dithiole

Aus Campher **143** ist das geminale Dithiol **144** zu erhalten. Oxidation führt zum optisch aktiven Tetrathian **145**.<sup>60</sup>



Es ist möglich, daß eine Mischung der Stereoisomere **145** und **146** (Dipolmoment  $\sim 0$ ) vorliegt (Abb. 19).<sup>61</sup>

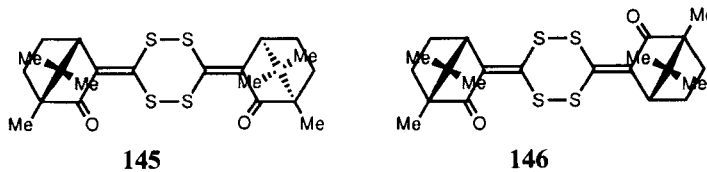


Abb. 19

### 2.5. Umsetzung eines vinylischen Thioesters mit $NEt_3$

Der Thioester **147** reagiert mit Triethylamin zum Keton **148** und einer nahezu unlöslichen Schwefelverbindung (**24**). Im Einklang mit der Elementaranalyse wird das Tetrathian **149** formuliert. Vorstufe dürfte das geminale Dithiol **150** sein (Abb. 20).<sup>62</sup>

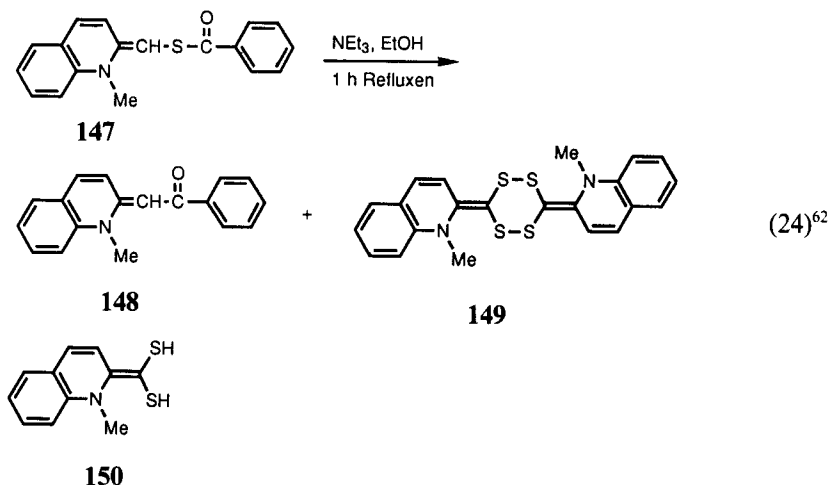
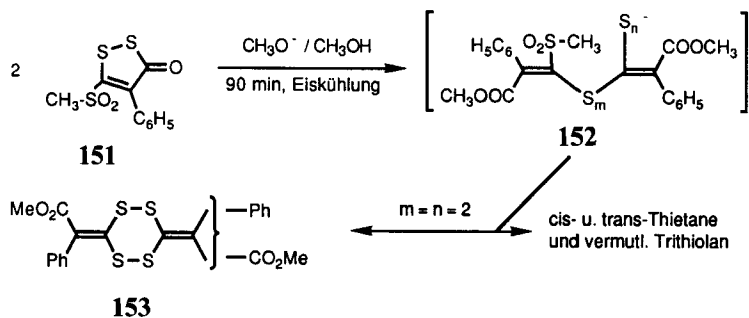


Abb. 20

### 2.6. Spaltung eines Dithiolons mit $NaOMe$

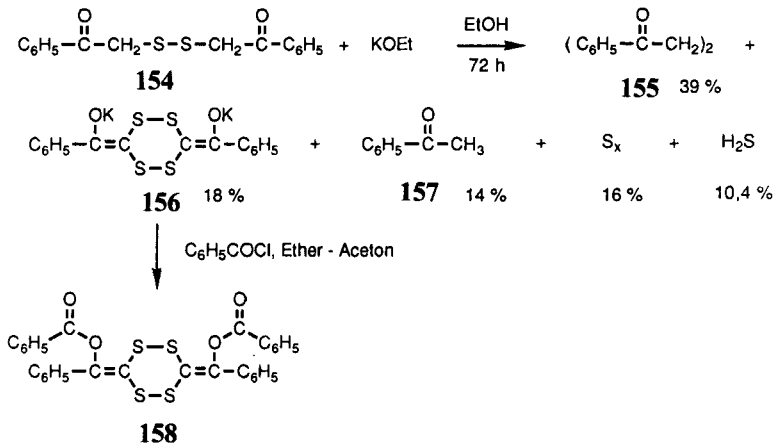
Spaltung des Dithiolons **151** mit Natriummethanolat führt unter Verlust von Methansulfonat zu schwefelhaltigen Heterocyclen.<sup>63</sup>



SCHEMA 11.

### 2.7. Spaltung eines Disulfids mit $KOEt$

$KOEt$  (molares Verhältnis 1:1) führt zu einer Spaltung des Disulfids **154**. Aus der Produktmischung kann das Tetrathiansalz **156** isoliert werden (Schema 12). Benzoylierung gibt Tetrathian **158**. Bei Versuchen mit Reaktanten in anderen Mengenverhältnissen (10:1 oder 1:2) wird kein Tetrathian gefunden.<sup>64</sup>

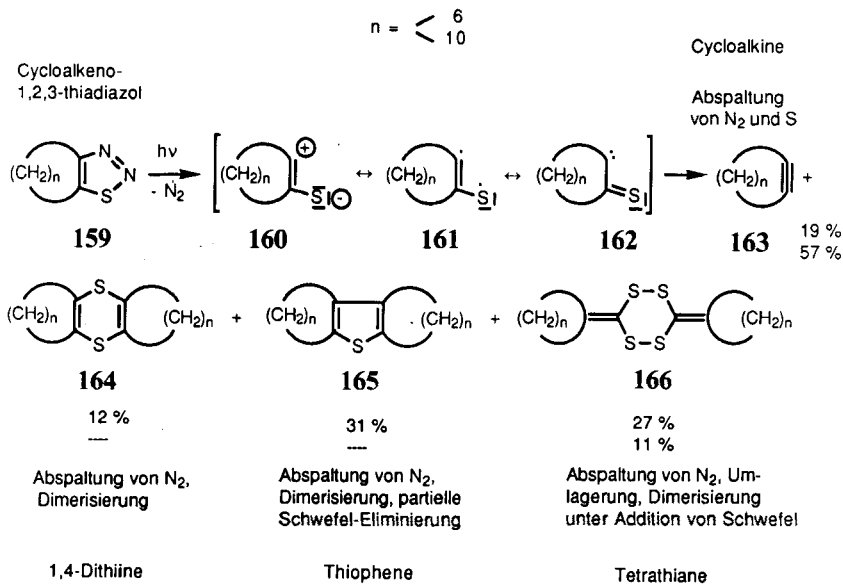


SCHEMA 12.

### 2.8. Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen

Die 1,2,3-Thiadiazole **159** spalten bei Bestrahlung Stickstoff ab. Instabile primäre Fragmente können als 1,3-Dipole **160**, 1,3-Diradikale **161** oder Carbene **162** formuliert werden. Der weitere Reaktionsverlauf hängt stark von der Größe der anellierten Ringe ab: Bei acht- oder zehngliedrigen Ringen ( $n = 6$  oder  $10$ ) treten in den Produktmischungen Tetrathiane **166** auf, bei sechs- oder siebengliedrigen ( $n = 4$  oder  $5$ ) fehlen sie.

Zum Aufbau der Tetrathiane wird atomarer Schwefel benötigt. Eine der Reaktionen, bei denen atomarer Schwefel freigesetzt wird, ist die Bildung der Cycloalkine **163** (Schema 13).<sup>65</sup> Mit steigender Ringgröße nimmt die Elimination von Schwefel zu,



SCHEMA 13.

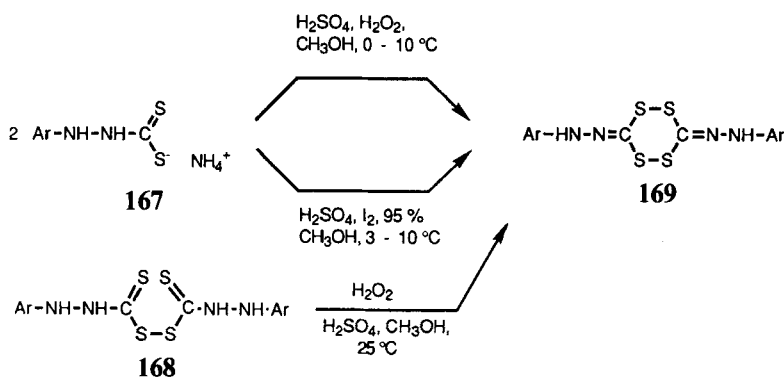
Dimerisierungen ohne Schwefelverlust nehmen ab. Thiadiazole, die achthgliedrige Ringe besitzen, nehmen am leichtesten Schwefelatome auf.

### 2.9. Acylierung eines 1,2,4,5-Tetrathiansalzes

Zur Reaktion des Tetrathiansalzes **156** mit Benzoylchlorid siehe Abschnitt 2.7.

## 3. SYNTHESE VON TETRATHIAN-3,6-BISHYDRAZONEN

Die Tetrathiane **169** sind über Oxidation der Ammoniumdithiocarbamate **167** oder der Thiuramdisulfide **168** zu erhalten. Neben der phenylsubstituierten Verbindung wurden auch Verbindungen mit *p*-Tolyl- oder *p*-Bromphenylresten dargestellt – experimentelle Angaben dazu fehlen aber.<sup>66</sup>

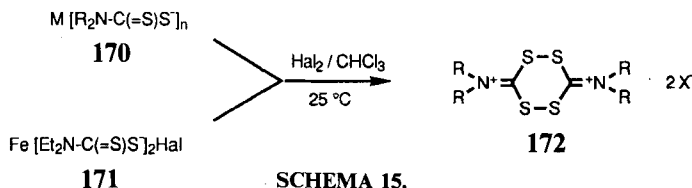


SCHEMA 14.

## 4. SYNTHESE VON TETRATHIAN-DIKATIONEN

### 4.1. Oxidation von Dithiocarbamaten

Reaktionen von Dithiocarbamato-Komplexen **170** und **171** mit Halogenen führen zu Produkten **172**, die nach magnetischen und spektroskopischen Messungen aus *anorganischen* Komplexanionen (z.B. FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>) und Tetrathian-Dikationen zusammengesetzt sind (Schema 15, Tabelle 5).<sup>67-69</sup> Die Eisenkomplexe lassen sich nach der Methode von Tamminen und Hjelt<sup>70</sup> zu Dithiocarbamato-Komplexen reduzieren. Spezies **173** mit einfach positiver Ladung erscheinen in der Diskussion als zu wenig stabil (Abb. 21).

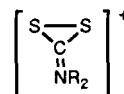


SCHEMA 15.

Tabelle 5.

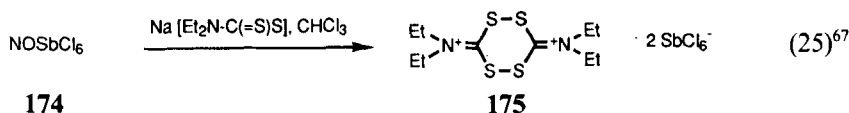
M	R	n	Hal	X <sup>-</sup>	
Fe	Et	3	Cl	FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Reaktion auch mit 171 "- - -"
Fe	Et	3	Br	FeBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
Cu	Bu	1	Cl	CuCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Cu	Bu	1	Br	CuBr <sub>3</sub> <sup>-</sup>	

Abb. 21

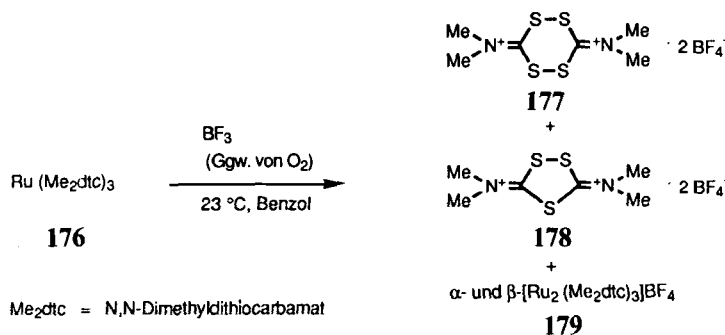


173

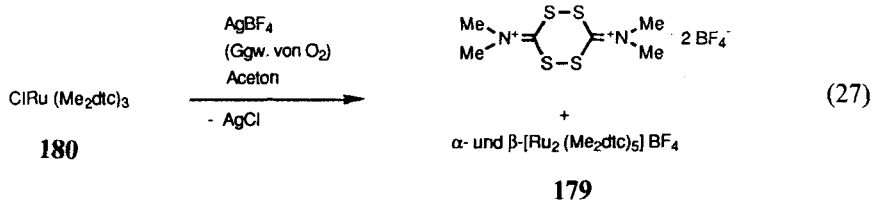
Cobalt- (X<sup>-</sup> = CoCl<sub>4</sub><sup>-</sup>) und Antimonkomplexe **172** (X<sup>-</sup> = SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>) lassen sich ebenso erhalten. Einen anderen Zugang bietet die Antimonverbindung **174** (25):



Der Ruthenium(III)komplex **176** reagiert mit BF<sub>3</sub> bei Ausschluß von Sauerstoff zu α-[Ru<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>dtc)<sub>5</sub>]BF<sub>4</sub>. In Gegenwart von Sauerstoff kommt es zu Redoxreaktionen zwischen Zentralionen und Dithiocarbamat-Liganden (26).<sup>71</sup>



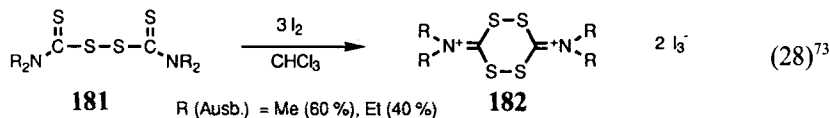
Auch bei der Reaktion des Ruthenium(IV)komplexes **180** mit AgBF<sub>4</sub> in Gegenwart von Sauerstoff treten Tetrathian-Dikationen **177** auf (27).<sup>71</sup> Zuvor wurde für die Umsetzung von ClRu(Et<sub>2</sub>dtc)<sub>3</sub> mit AgBF<sub>4</sub> noch Thiuramdisulfid **181** (R = Et) als Produkt formuliert.<sup>72</sup>



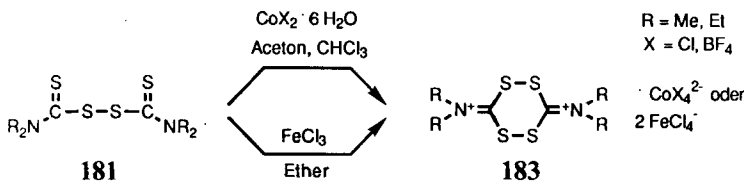


## 4.2. Oxidation von Thiuramdisulfiden

Thiuramdisulfide **181** lassen sich mit Iod zu Dikationen des Typs  $[\text{R}_2\text{N}(\text{C}_2\text{S}_4)\text{R}_2\text{N}]^{2+}$  **182** oxidieren (28).<sup>73</sup> Nach Wheeler liegt allerdings ein Gemisch mit dem Trithiolan-Dikation  $[\text{R}_2\text{N}(\text{C}_2\text{S}_3)\text{R}_2\text{N}]^{2+}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ) vor.<sup>71</sup> N,N,N',N'-Tetraethylthiuramdisulfid **181** ( $\text{R} = \text{Et}$ ), das zur Behandlung von Alkoholismus eingesetzt wird, könnte wegen seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber Iod einen hemmenden Einfluß auf die Schilddrüsenfunktion ausüben.



Für die Umsetzung von Tetramethylthiuramdisulfid mit  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  und  $\text{I}_2$  wird die Bildung von Trithiolan-Dikationen allein<sup>74</sup> oder gemeinsam mit Tetrathian-Dikationen berichtet.<sup>71</sup> Auch Brom soll mit Thiuramdisulfiden zu Tetrathian-Dikationen führen.<sup>73,75</sup> Hier erscheint problematisch, daß neben dem zweiwertigen Kation – der Zusammensetzung folgend – das Anion  $\text{Br}_3^{2-}$  zu formulieren wäre. Thiuramdisulfide **181** werden auch von Eisen-<sup>73</sup> und Cobaltsalzen<sup>73,76</sup> (Nebenprodukt  $\text{Co}(\text{Me}_2\text{dte})_3$ ) zu Dikationen **183** umgesetzt (Schema 16).

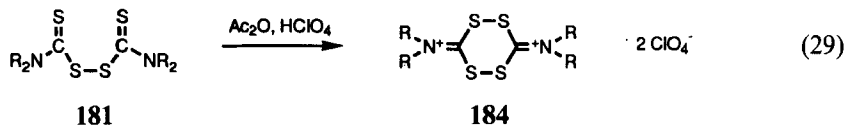


SCHEMA 16.

Willemsen und Steggerda<sup>67</sup> formulierten für das grünlich-gelbe Eisensalz **183** ( $\text{R} = \text{Et}$ ) bereits  $[\text{Et}_2\text{N}(\text{C}_2\text{S}_4)\text{Et}_2\text{N}]^{2+} \cdot 2 \text{ FeCl}_4^-$ , zuvor galt es als  $\text{Et}_2\text{NC}(=\text{S})\text{SCl} \cdot \text{FeCl}_3$ .<sup>70</sup>

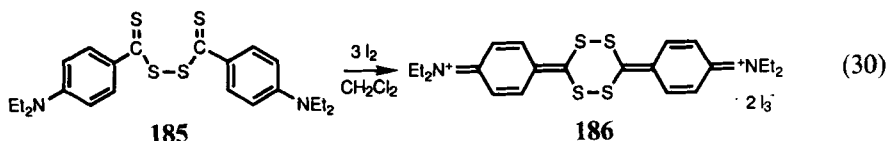
Zweiwertige Nickel- und Kupfersalze ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}[\text{BF}_4]_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}[\text{BF}_4]_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) verhalten sich anders als Eisen- oder Cobaltsalze. Sie *reduzieren* Thiuramdisulfide. Es werden Dithiocarbamato-Komplexe von Ni(III) und Cu(III) erhalten.<sup>73</sup>

Thiuramdisulfide **181** werden von Perchlorsäure zu Tetrathian-Salzen **184** oxidiert (29):<sup>77,78</sup>



R (Ausb.) = Me<sup>77</sup> (49%), Et<sup>78</sup> (40%)

Über die Oxidation eines Thiuramdisulfid-Phenylgen **185** berichten Cauquis und Deronzier (30):<sup>79</sup>

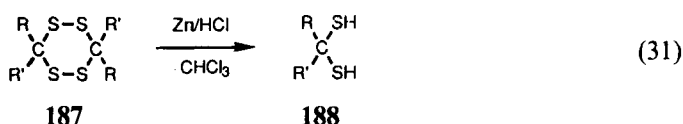


### III. REAKTIONEN

#### 5. REDUKTION

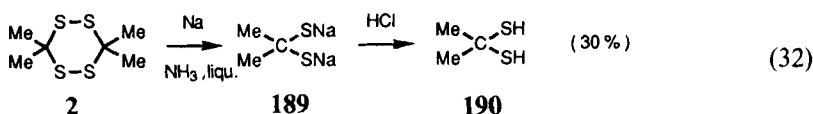
##### 5.1. zu geminalen Dithiolen

Reduktion mit Zinkamalgam/HCl führt in mäßigen Ausbeuten zu geminalen Dithiolen **188** (31).<sup>13</sup>

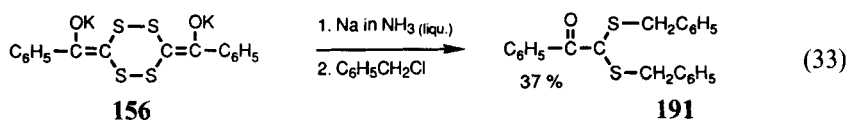


R, R': Methyl, Methyl; Benzyl, Methyl; Tetramethylen.

Duplodithioacetone **2** kann mit Natrium/NH<sub>3</sub>(liq.) ins Salz eines geminalen Dithiols **189** umgewandelt werden (32). Sn/HCl eignet sich nicht zur Reduktion von Tetrathianen.<sup>80</sup>

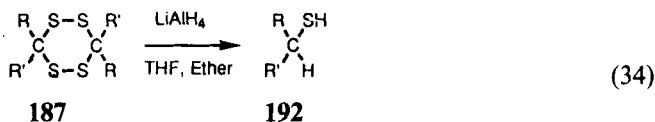


Das Bisalkylidentetrathian-Salz **156** läßt sich zum Salz eines geminalen Dithiols reduzieren. Daraus ist über Alkylierung das Thioketal **191** zu erhalten (33).<sup>64</sup>



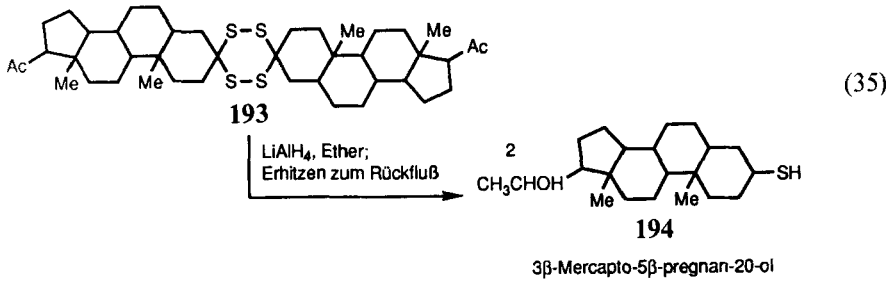
##### 5.2. Reduktion zu Thiolen

Die Tetrathiane **187** werden von LiAlH<sub>4</sub> in ausgezeichneten Ausbeuten (85-92%) zu Monothiolen **192** reduziert.<sup>13</sup>



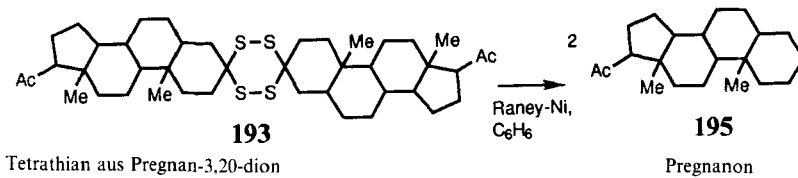
R, R': Methyl, Methyl; Benzyl, Methyl; Tetramethylen.

Auch Tetrathian-Steroide geben diese Reaktion mit  $\text{LiAlH}_4$ . Gute Ausbeuten der Thiol- und Tetrathian-Synthesen interessieren zur Umwandlung von 3-Oxosteroiden in Schwefelverbindungen. Im Gegensatz zu anderen Methoden ( $\text{ROH} \rightarrow \text{ROToS} \rightarrow \text{RSCN} \rightarrow \text{RSH}$ ) stören weitere Hydroxyl- oder Oxogruppen nicht. Stereospezifische Synthesen von Coprostan-3 $\beta$ -thiol und 3 $\beta$ -Mercapto-5 $\beta$ -pregnan-20-ol **194** sind möglich (35).<sup>16</sup>

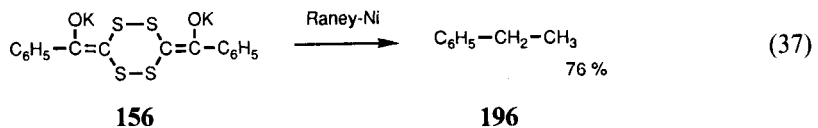


### 5.3. Reduktion zu Kohlenwasserstoffen

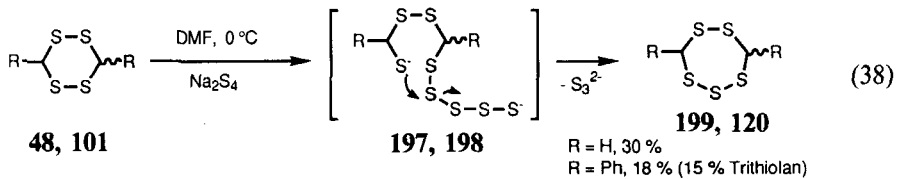
Tetrathian-Steroide (aus Coprostanon und Pregnan-3,20-dion) können mit Raney-Nickel in guten Ausbeuten entschwefelt werden (Coprostan, 70 %; Pregnanon, 87 %):<sup>16</sup>



Das Bisalkylidentetrathiansalz **156** kann mit Raney-Ni zu Ethylbenzol **196** reduziert werden (37):<sup>64</sup>



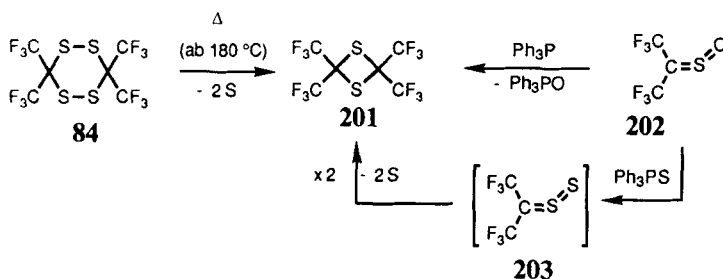
### 6. Ringerweiterung zu Pentathiepanen



## 7. Ringverengung

7.1. zu 1,2-Dithiiranen Falls bei Gasphase-Thermolysen von 1,2,4,5-Tetrathianen Dithiirane entstehen, gibt es starke Hinweise darauf, daß unter diesen Bedingungen sehr leicht Schwefelatome abgespalten werden.<sup>81</sup>

7.2. zu 1,3-Dithietanen 3,3,6,6-Tetrakis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrathian **84** geht bei 180 °C unter Schwefelabspaltung in ein Dithietan **201** über, das auch – wie das Tetrathian selbst – ausgehend von Bis(trifluormethyl)sulfin **202** zu erhalten ist (Schema 17).<sup>42</sup>

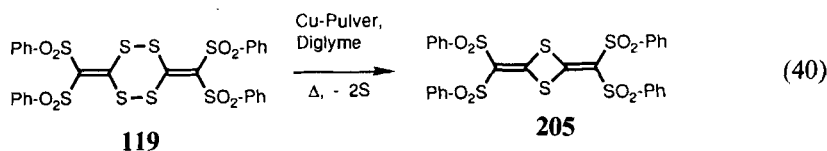


3,6-Dimethylen-1,2,4,5-tetrathiane **110** lassen sich teilweise entschwefeln. Dabei entstehen Desaurine **204** hoher Wärmebeständigkeit (39):<sup>48</sup>

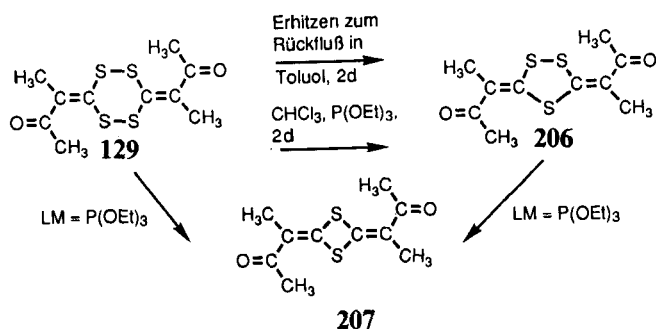
Tabelle 6.

	$\Delta$ , Cu-Pulver Diethylenglykol-diethylether	R	R	Ausbeute ( <b>204</b> )
<b>110</b>	(39)	Ph	Ph	84 %
				81 %
<b>204</b>				88 %

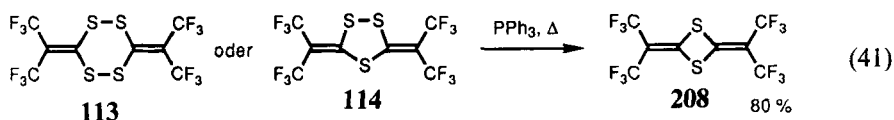
Ähnlich erfolgt die Bildung des Dithietantetrasulfons **205**.<sup>51</sup>



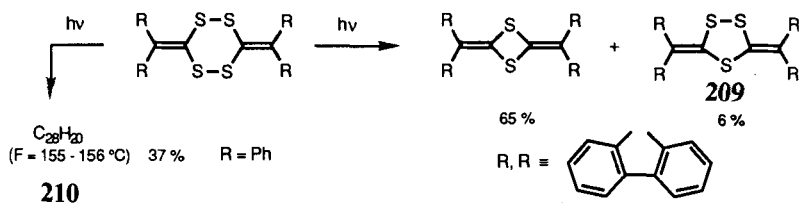
Desaurine lassen sich auch über partielle Entschwefelung mit Triethylphosphit erhalten:<sup>53</sup>

SCHEMA 18<sup>53</sup>.

Entschwefelung mit Triphenylphosphin eignet sich ebenfalls zur Desaurin-Bildung. Aus Verbindung **208** ist thermolytisch (650-750 °C) in guter Ausbeute Bis(trifluormethyl)-thioketen zu erhalten (41).<sup>49-50</sup>

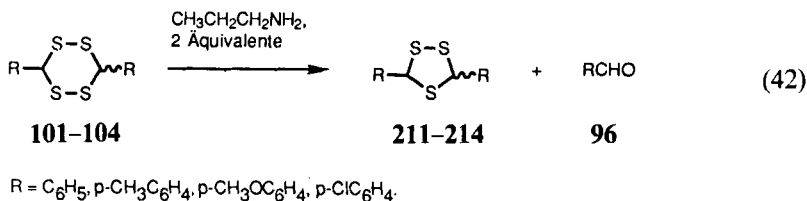


7.3. zu Mischungen von 1,3-Dithietanen und 1,2,4-Trithiolanen Wird, statt mit Cu-Pulver zu erhitzen (39), photolysiert, so bildet sich neben dem Dithietan **204** auch etwas Trithiolan **209**. Phenylsubstituenten lenken die Reaktion unter vollständiger Entschwefelung zum Kohlenwasserstoff **210** (Schema 19).<sup>82</sup>

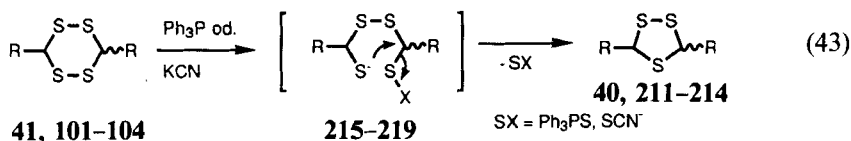


SCHEMA 19.

7.4. zu 1,2,4-Trithiolanen In  $\text{CHCl}_3$  (40 °C) werden die Trithiolane **211-214** (37-58%) und die Aldehyde **96** (39-53 %) erhalten. Bei Reaktion in reinem 1-Propanamin (25 °C) steigert sich die Ausbeute an Aldehyden auf 83-92 %.<sup>83</sup>



Neben Triphenylphosphin ist erstmals ein Cyanid eingesetzt worden, um Tetrathiane partiell zu entschwefeln (43):<sup>45,83</sup>



Reagens Ph<sub>3</sub>P: <sup>45</sup> R = CH<sub>3</sub>, Ph. LM = DMF, 25 °C.

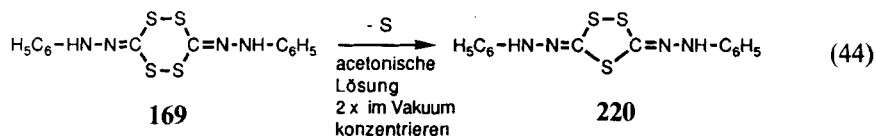
Reagens KCN: <sup>45,83</sup> R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, p-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Ausbeuten: (LM = H<sub>2</sub>O/DMF (1 : 15), 0 oder 25 °C) 62 - 66 %;

(LM = CH<sub>3</sub>CN/CHCl<sub>3</sub> (4 : 1), 0 oder 25 °C) 64 - 89 %.

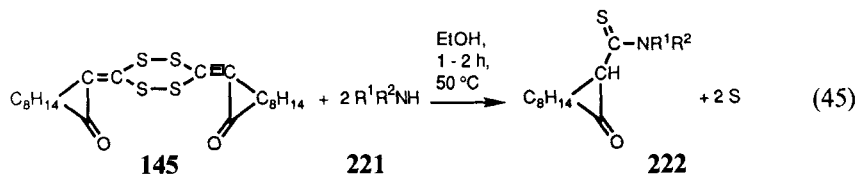
Auch Bisalkylidntetrathiane **129** lassen sich zu den entsprechenden Bisalkylidntrithiolanen **206** entschwefeln.<sup>53</sup> Siehe Abschn. 7.2. (Schema 18).

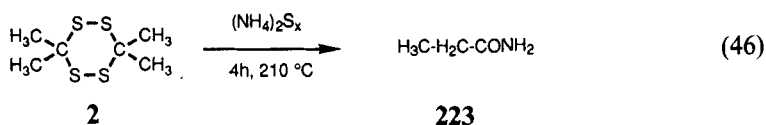
Während bei dem Tetrathian-Bishydrazon **169** in acetonischer Lösung Kontraktion zum Trithiolan **220** erfolgt, bleibt der Tetrathian-Ring in Chloroform intakt und **169** kann daraus umkristallisiert werden (44):<sup>66</sup>



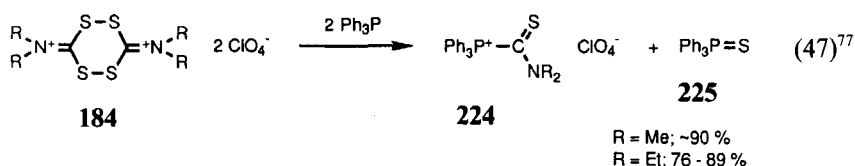
#### 8. Reaktion zu Thioamiden mit NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>R oder NHR<sub>2</sub>

Das Tetrathian **145** (aus der Campherreihe) läßt sich leicht mit NH<sub>3</sub>, primären (R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und sekundären Aminen (Dimethylamin) **221** spalten. Dabei entstehen Thioamide **222** (45).<sup>60</sup>



9. Reaktion zu Amidinen in Gegenwart von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 

Ausgehend von 2 g Duplodithioacetone **2** werden etwa 50 mg Propionsäureamid **223** erhalten (46). Die Umwandlung Aceton  $\rightarrow$  Duplodithioacetone  $\rightarrow$  Säureamid stellt einen Fall der Willgerodt-Reaktion in der aliphatischen Reihe dar.<sup>84</sup>

10. Reaktion zu Thiocarbonyl-Phosphoniumsalzen mit  $\text{Ph}_3\text{P}$ 

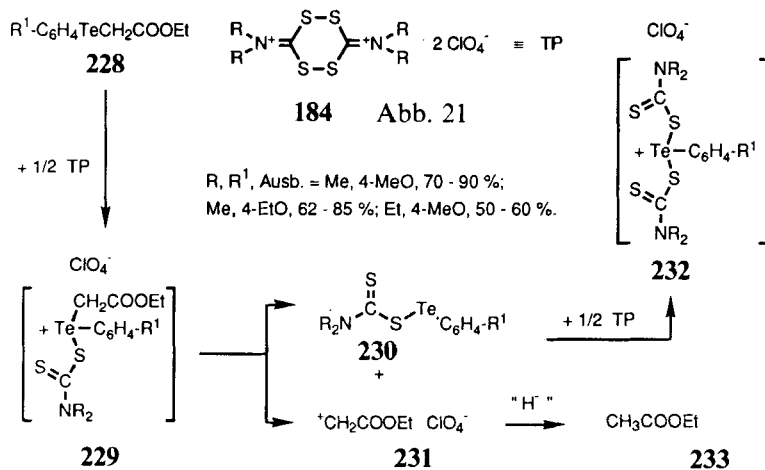
## 11. Ringspaltung und Ausbildung geminaler Schwefelfunktionen

## 11.1. Bildung geminaler Dithiole (siehe Abschn. 5.1.)

11.2. Reaktion mit Elektrophilen Chlorolyse ermöglicht ausgehend von Duplodithioacetone einen interessanten Zugang zu einem geminalen Disulfonylchlorid **226**. Es wird mit Triethylphosphit abgefangen (48):<sup>22</sup>

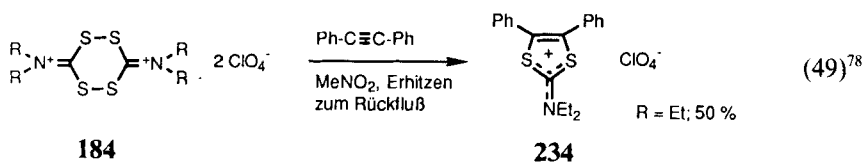


11.3. Bildung von Heterotelluriumsalzen Umsetzungen der organischen Telluride **228** mit den Tetrathiansalzen **184** (Abb. 21) führen unter Redoxreaktion zu den Heterotellurium(IV)salzen **232** (Schema 20). Die beiden Thiocarbonyl-Schwefelatome und eines der  $\text{ClO}_4^-$ -Sauerstoffatome befinden sich nahe dem zentralen Telluratome (Röntgenstrukturanalyse, R = Me).<sup>77</sup>



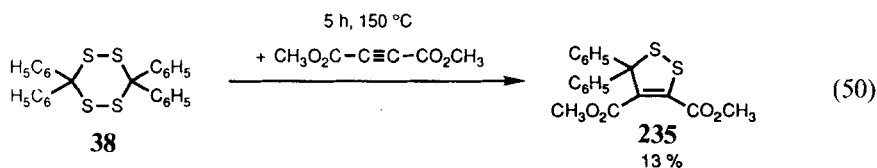
SCHEMA 20.

## 11.4. Reaktion mit Diphenylacetylen



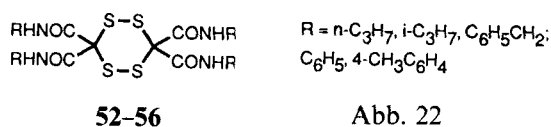
## 12. Freisetzung und Abfang von Thiosulfinen

Tetraphenyltetrathian setzt beim Erhitzen das Thiosulfin  $(C_6H_5)_2CS_2$  frei. Der Nachweis dieser reaktiven Zwischenstufe erfolgt \u00fcber eine 2,3-dipolare Cycloaddition (50).<sup>28</sup>



## 13. Versuche zu Reaktivit\u00e4t und Zersetzlichkeit

Das Verhalten der Tetrathiane **52-56** (siehe Abschn. 1.7.) wurde untersucht.<sup>33</sup>

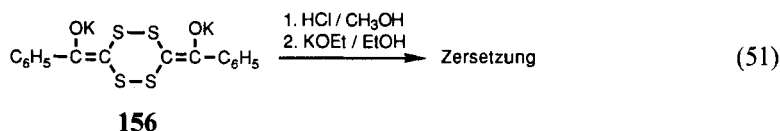




H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Aceton führte, selbst wenn mehrere Stunden zum Rückfluß erhitzt wurde, zu keiner Reaktion. Bei Raumtemperatur blieben die Tetrathiane **52-56** auch gegenüber H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Essigsäure unverändert. Erst Erhitzen zum Rückfluß ergab eine Umsetzung.

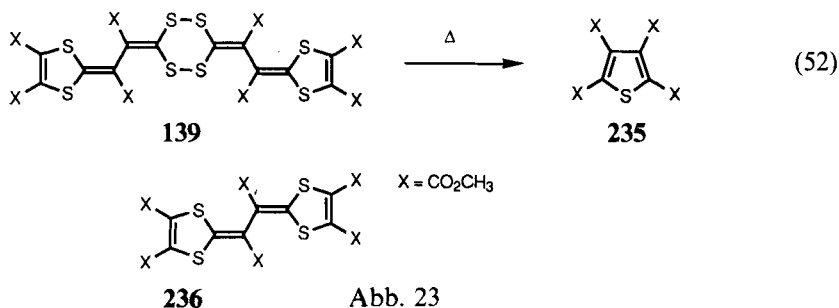
Ringspaltungsversuche mit dem Alkalisalz des 2-Methyl-2-propanthiolats endeten in starker Zersetzung. Auch nach 25 h Bestrahlung (400 W - Mitteldruck-Hg-Lampe) von Duplodithioacetone in Acetonitril stellte sich keine Reaktion ein.<sup>33</sup>

Nach aufeinanderfolgender Behandlung mit Säure und Base war das Tetrathiansalz **156** nicht mehr rückzugewinnen (51).<sup>64</sup>

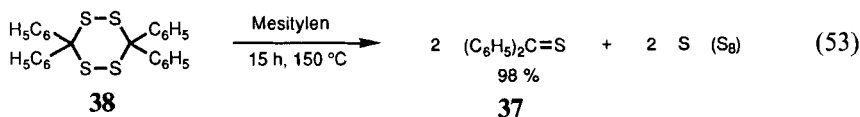


Vakuumpyrolyse von **139** (4:4-Addukt aus Schwefelkohlenstoff und Acetylendicarbonsäuredimethylester) am Schmelzpunkt setzt **236** frei. Das Thiophenderivat ist auch leicht aus Alkin und Schwefel zu erhalten (52).<sup>58</sup>

Massenspektrometrische Beobachtung der Reaktion deutet darauf hin, daß auch **237** (3:2-Addukt) gebildet wird (Abb. 23).<sup>58</sup>



Erhitzen von Tetraphenyl-1,2,4,5-tetrathian **38** (in Abwesenheit von 1,3-Dipolarophilen) gibt fast quantitativ Thiobenzophenon **37** (53). Nach dem Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie ist die konzertierte thermische Cycloreversion zu Thiosulfin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CS<sub>2</sub> verboten.<sup>28</sup>



## DANK

Ein Teil der vorliegenden Arbeit entstand während eines Gastaufenthaltes am Chemischen Institut der Universität Aarhus, Dänemark (Nov. 1988–Feb. 1989). Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Hrn. Prof. Alexander Senning, durch dessen freundliche Anregung und Unterstützung diese Arbeit zustande kam.

## IV. LITERATUR

1. A. Senning, *Sulfur Lett.* **4**, 213 (1986).
2. A. Senning, *Angew. Chem.* **91**, 1006 (1979).
3. A. Senning, H. C. Hansen, M. F. Abdel-Megeed, W. Mazurkiewicz und B. Jensen, *Tetrahedron* **42**, 739 (1986).
4. W. Franek und A. Senning (1988), unveröffentlichte Ergebnisse (Spaltung von Acetyl- $\alpha$ -chloralkyldisulfiden, möglichen Thiosulfonvorläufern, bei niedrigen Temperaturen in Pyridin).
5. D. S. Breslow und H. Skolnik, "Multi-Sulfur and Sulfur and Oxygen Five- and Six-Membered Heterocycles" Part 2, p. 626, 1966, Interscience Publishers, in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Herausgeber: A. Weissberger.
6. M. J. Cook, Chapter 2.26 "Six-membered Rings with More than One Oxygen or Sulfur Atom" in "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", Volume 3, Pergamon Press 1984. Herausgeber: A. J. Boulton und A. McKillop.
7. W. Franek, *Sulfur Rep.* **10**, 233–275 (1991): 1,2,4,5-Tetrathiane – II. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften, Elektrochemie, Aromaforschung, Anwendungen; mit Tabellen aller bekannten 1,2,4,5-Tetrathiane.
8. C. Willgerodt, *Ber.* **20**, 2467 (1887).
9. B. Magnusson, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1031 (1959).
10. D. M. Giolando und T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **3**, 487 (1984).
11. A. Fredga, private Mitteilung, in B. Magnusson, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1031 (1959).
12. C. H. Bushweller, G. Bhat, L. J. Letendre, J. A. Brunelle, H. S. Bilofsky, H. Ruben, D. H. Templeton und A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 65 (1975).
13. F. O. Bobbio und P. A. Bobbio, *Chem. Ber.* **98**, 998 (1965).
14. A. Fredga, *Acta Chem. Scand.* **12**, 891 (1958).
15. F. Asinger, M. Thiel und G. Lipfert, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 195 (1959).
16. P. A. Bobbio und F. O. Bobbio, *An. Acad. Bras. Cienc.* **50**, 61 (1978).
17. I. Bloch u. F. Höhn, *Ger.* **214**, 888 (1909); *Chem. Zentr.* **1909**, II, 1780.
18. I. Bloch, F. Höhn und G. Bugge, *J. Prakt. Chem.* **190** (N.F. **82**), 473 (1910).
19. F. Höhn und I. Bloch, *J. Prakt. Chem.* **190** (N.F. **82**), 486 (1910).
20. G. Bugge und I. Bloch, *J. Prakt. Chem.* **190** (N.F. **82**), 512 (1910).
21. F. Asinger, M. Thiel, G. Lipfert, R. -E. Plessmann und J. Menning, *Angew. Chem.* **70**, 372 (1958).
22. F. Asinger und M. Thiel, *Angew. Chem.* **70**, 667 (1958).
23. F. Asinger, M. Thiel und G. Lipfert, *Ger.* **1,079,068** (1960); *C.A.* **55**, P17655i (1961).
24. J. M. Lalancette und A. Freche, *Can. J. Chem.* **48**, 2366 (1970).
25. B. Petersone und V. Brunere, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.*, 559 (1987); *C.A.* **108**, 186721n (1988).
26. J. Jentsch, J. Fabian und R. Mayer, *Chem. Ber.* **95**, 1764 (1962).
27. L. N. Nixon, E. Wong, C. B. Johnson und E. J. Birch, *J. Agric. Food Chem.* **27**, 355 (1979).
28. R. Huisgen, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **43**, 63 (1989).
29. R. Huisgen und J. Rapp, private Mitteilung an A. Senning (1986).
30. P. Dubs und M. Joho, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1404 (1978).
31. S. B. Tjan, J. C. Haakman, C. J. Teunis und H. G. Peer, *Tetrahedron* **28**, 3489 (1972).
32. H. Böhme und O. Müller, *Chem. Ber.* **98**, 1455 (1965).
33. G. W. Kutney und I. W. J. Still, *Can. J. Chem.* **58**, 1233 (1980).
34. K. G. Naik, *J. Chem. Soc.* **119**, 379 (1921); **119**, 1231 (1921).
35. C. Bonnans-Plaisance, A. Mahjoub und G. Levesque, *Tetrahedron Lett.* **21**, 1941 (1980).
36. H. U. Kibbel und U. Liebelt, *Sulfur Lett.* **8**, 301 (1989).
37. P. Klason, *Chem. Ber.* **20**, 2376 (1887).
38. E. Kühle, *Angew. Chem.* **85**, 633 (1973).
39. A. Senning, *Org. Sulfur Chem.*, Invited Lect. Int. Symp., 9th, Meeting Date 1980, p. 151. Edited by: R. Kh. Freidlina u. A. E. Skorova. Pergamon: Oxford (1981).
40. G. W. Kutney und K. Turnbull, *Chem. Rev.* **82**, 333 (1982).
41. R. Huisgen und J. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 902 (1987).
42. A. Elsaesser und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118**, 4553 (1985).
43. R. W. Saalfrank und W. Rost, *Angew. Chem.* **97**, 870 (1985).
44. H. Fasbender, *Chem. Ber.* **20**, 460 (1887).
45. Y. Takikawa, T. Makabe, N. Hirose, T. Hiratsuka, R. Takoh und K. Shimada, *Chem. Lett.* **1988**, 1517.
46. G. Holzmann, R. Susilo und R. Gmelin, *Org. Mass Spectrom.* **17**, 165 (1982).
47. R. Gmelin, R. Susilo und G. R. Fenwick, *Phytochemistry* **20**, 2521 (1981).

48. A. Schönberg, E. Frese und K. -H. Brosowski, *Chem. Ber.* **95**, 3077 (1962).
49. M. S. Raasch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 577.
50. M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **35**, 3470 (1970).
51. L. P. Hadjiarapoglou, S. Spyroudis und A. Varvoglis, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7187 (1985).
52. L. P. Hadjiarapoglou, *Tetrahedron Lett.* **28**, 4449 (1987).
53. A. J. Kirby, *Tetrahedron* **22**, 3001 (1966).
54. H. D. Hartzler, U.S. US **3,876,662** (1975); *C.A.* **83**, 58890v (1975).
55. H. D. Hartzler, U.S. US **3,758,503** (1973); *C.A.* **79**, 115554g (1973).
56. H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4379 (1973).
57. H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1412 (1970).
58. D. L. Coffen, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2633.
59. Z. S. Ariyan, C. I. Courduvelis, J. T. O'Brien und W. D. Spall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1974**, 447.
60. J. Sotiropoulos, A. M. Lamazouere und P. Bedos, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **265**, 99 (1967).
61. J. Sotiropoulos und A. M. Lamazouere, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **276**, 1115 (1973).
62. E. B. Knott, *J. Chem. Soc.* **1955**, 937.
63. J. Bader, *Helv. Chim. Acta* **51**, 1421 (1968).
64. R. G. Hiskey, B. D. Thomas und J. A. Kepler, *J. Org. Chem.* **29**, 3671 (1964).
65. H. Buehl, U. Timm und H. Meier, *Chem. Ber.* **112**, 3728 (1979).
66. L. Cambi, G. Bargigia, L. Colombo und E. Dubini Paglia, *Gazz. Chim. Ital.* **99**, 780 (1969).
67. J. Willemse und J. J. Steggerda, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1123.
68. H. C. Brinkhoff, persönl. Mitteilung, zitiert in J. Willemse und J. J. Steggerda, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1123.
69. H. C. Brinkhoff, J. A. Cras, J. J. Steggerda und J. Willemse, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 633 (1969).
70. V. Tamminen und E. Hjelt, *Suomen Kem.* **23 B**, 39 (1950).
71. S. H. Wheeler, B. M. Mattson und G. L. Miessler, *Inorg. Chem.* **17**, 340 (1978).
72. K. W. Given, B. M. Mattson und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **15**, 3152 (1976).
73. E. W. Ainscough und A. M. Brodie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 565.
74. J. Willemse und J. A. Cras, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **91**, 1309 (1972).
75. E. C. Gregg, jun., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3691 (1952).
76. E. N. Yurchenko, N. V. Khitrich, G. K. Parygina, A. I. Prisyazhniuk und L. N. Mazalov, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* **1988**, 89; *C.A.* **109**, 221352 n (1988).
77. D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov, L. Yu. Ukhin, Z. S. Morkovnik, A. A. Maksimenko, I. D. Sadekov, M. M. Levkovich und S. I. Testoedova, *Koord. Khim.* **13**, 1702 (1987); *C.A.* **108**, 123320 k (1988).
78. L. Yu. Ukhin, Z. S. Morkovnik, Zh. I. Orlova und V. N. Komissarov, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1983**, 1420; *C.A.* **100**, 51488 f (1984).
79. G. Cauquis und A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 809.
80. B. Magnusson, *Acta Chem. Scand.* **61**, 772 (1962).
81. L. Carlsen, H. Egsgaard und A. Senning (unveröffentlichte Ergebnisse) in L. Carlsen, *J. Comput. Chem.* **3**, 23 (1982).
82. H. J. Kyi und K. Praefcke, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 555.
83. Y. Takikawa, T. Makabe, T. Hiratsuka, S. Sasaki, N. Hirose, Y. Sato und K. Shimada, *Kenkyu Hokoku-Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai* **1988**, 52, 193; *C.A.* **111**, 97190 h (1989).
84. J. A. King und F. H. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1369 (1946).

## SACHREGISTER

- Aceton 197, 199, 222, 224  
Acetylendicarbonsäuredimethylester 210, 227  
Acylierung 214  
Aldehyde 196, 198, 206, 220  
Alkali-2-methyl-2-propanthiolat 224  
Alkine 209, 224  
Alkohole 199  
Alkylierung 217  
Amine 199, 221  
Ammoniak 198, 221  
Ammoniumdithiocarbazate 214  
Ammoniumpentasulfidlösung 197  
Ammoniumpolysulfidlösungen 196  
Androstendion 198  
Antimonkomplexe 215
- Benzaldehyd 198  
Benzoylchlorid 214  
Benzoylperoxid 203  
Bisalkylidentetrathiane 207, 221  
Bisalkylidentrithiolane 221  
Bis(methylcyclopentadienyl)titanpentasulfid 197  
Bis(trifluormethyl)sulfid 205, 219  
Bis(trifluormethyl)thioiketen 220  
Bortrifluorid 215  
Brom 216  
*N*-Bromsuccinimid 216  
Bunte-Salze 202  
1-Butanamin 199  
2-Butanon 197
- Campher 211  
Carbene 209, 213  
Chlorolyse 201, 222  
*N*-Chlorsuccinimid 206  
 $\alpha$ -Chlorsulfenylchloride 201, 205  
Chlorthiocarbonylsulfenylchlorid 195, 204  
Cholestenon 198  
Coprostan 218  
Coprostanon 198, 218  
Coprostan-3 $\beta$ -thiol 218  
Cyanodithioameisensäure 203  
Cycloaddition 204, 223  
Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole 213
- Cycloalkine 213  
Cyclobutanon 197  
Cycloheptanon 197  
Cyclohexanon 197, 199  
Cyclopentanon 197, 199  
3,3,4,4-*d*<sub>4</sub>-Cyclopentanon 197
- Dehydrocholsäure 198  
Desaurine 219, 220  
Diacetyl 209  
Diaryldiazomethane 207  
Diazirin 207  
2-Diazo-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan 207  
Diazoverbindungen 207  
2,2-Dibrom-1,3-indandion 200  
1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan 210, 211  
Diethydisulfid 201  
Dihydroendisulfid 198  
Dihydro-2,4,6-trimethyl-4*H*-1,3,5-dithiazin 206  
Diels-Alder-Reaktion 205  
Diisobutylamin 199  
Dimerisierung 203-05, 211, 213, 214  
3,6-Dimethylen-1,2,4,5-tetrathiane 207, 219  
3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan 200  
Diphenylacetylen 223  
Diphenyltetraethian 198  
Diphenyltetroxan 198  
1,3-Dipolarophile 213, 224  
1,3-Dipole 213  
1,3-Diradikale 213  
Dischwefeldichlorid 202, 205  
Disulfenylchloride 222  
Disulfide 201, 203, 212  
1,3-Dithietane 219, 220  
Dithietantetrasulfon 219  
Dithiirane 195, 202, 204, 205, 219  
Dithiocarbamate 214  
Dithiocarbamato-Komplexe 214, 216  
Dithiocarbonsäuren 203, 211  
Dithiocarboxylat-Dianion 210  
Dithiolon 212  
Duplodithioacetone 195, 196, 197, 199, 217, 222, 224  
Duplothioacetone 196

- Eisenkomplexe 214  
 Eisensalze 216  
 Elektrophile 222  
 Enamine 199  
 Entschwefelung 220  
   partiell 219, 221  
   vollständig 220  
 1,1-Ethandithiol 200, 206  
 Ethylbenzol 218  
  
 Geminale Dibromide 200  
 Geminale Dithiole 200, 211, 212, 217, 222  
 Geminale Schwefelfunktionen 201, 222  
  
 Heterotelluriumsälze 222  
 1,2,4,5,7,8-Hexathionan 207  
  
 Imine 199  
 Inden 210  
 Iod 200, 216  
 Iodoniumylide 208  
 Isomerisierung 206  
  
 Kaliumcyanid 221  
 Ketone 196, 198, 212  
 Kobaltkomplexe 215  
 Kobaltsalze 216  
 Kohlenwasserstoffe 218, 220  
 Komplexanionen 214  
 Kupferpulver 220  
 Kupfersalze 216  
  
 Lithiumaluminiumhydrid 217, 218  
  
 Malondiamide 202  
 Mercaptoamine 199  
 3 $\beta$ -Mercapto-5 $\beta$ -pregnan-20-ol 218  
 Methansulfinat 212  
  
 Natrium 217  
 NaBH<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 199  
 Natriumdisulfid 200  
 Natriumthiophenolat 201  
 Nickelsalze 216  
  
 Orbitalsymmetrie 224  
 Oxidation 200, 211, 214, 216, 217  
 3-Oxosteroid 218  
  
*Parkia speciosa* 207  
 3-Pentanon 199  
 Pentathiepan 197, 218  
 Perchlorsäure 216  
 Peroxide 203  
 Phenylacetone 197, 200  
 3-Phenyldithiiran 198  
 Phenyliodoniumdimedonat 208  
 Phosphoran 209  
 Photolyse 207, 211, 213, 220  
 Polymer 198, 206  
  
 Pregnan-3,20-dion 198, 218  
 Pregnanon 218  
 Progesteron 198  
 1-Propanamin 220  
 Propionsäureamid 222  
  
 Radikalische Dimerisierung 203  
 Raney-Nickel 218  
 Reaktivität 223  
 Redoxreaktion 215, 222  
 Reduktion 201, 217, 218  
 Ringaufbau 195  
 Ringerweiterung 218  
 Ringverengung 207, 219, 220  
 Ruthenium(III)komplex 215  
 Ruthenium(IV)komplex 215  
  
 Schwefel 198, 199, 201, 205, 207, 213, 224  
 Schwefelkohlenstoff 207–10, 224  
 Schwefelwasserstoff 198, 199  
 Shiitake-Pilze 201  
 Sigmatrope Wanderung 204  
 Silbertetrafluorborat 215  
 Spiroverbindungen 196, 199  
 Stereoisomere 200, 206, 211  
 Sulfin 205  
  
 Telluride 222  
 Testosteron 198  
 3,3,6,6-Tetrachlor-1,2,4,5-tetrathian 195, 204  
 Tetraethoxyallen 205  
 3,3,6,6-Tetrakis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrathian 219  
 Tetramethylthiuramdisulfid 216  
 3,3,6,6-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetrathian 201, 223, 224  
 Tetraphenyl-1,2,3-trithiolan 201  
 Tetrathian-3,6-bishydrazone 214, 221  
 Tetrathian-Dikationen 214–16  
 Tetrathian-Steroide 198, 218  
 Tetrathiantetrasulfon 208  
 Thermische Cycloreversion 224  
 1,2,3-Thiadiazole 207, 213, 214  
 Thialdin 206  
 Thial-S-sulfide 206  
 $\Delta^3$ -Thiazoline 198  
 Thioamide 221  
 Thiobenzophenon 201, 224  
 Thiocarbamoyl-Phosphoniumsalze 222  
 Thioester 212  
 Thioketale 217  
 Thioketone 201  
 Thiole 198, 217  
 Thionylchlorid 205  
 Thiophenderivate 213, 234  
 Thiophile Additionsreaktion 204  
 Thiophosgen 205  
 Thiosulfine 195, 201, 202, 204–206, 223, 224  
 Thiuramdisulfide 214–217  
 Triethylphosphit 219, 222

- Trifluoressigsäure 209  
Trimethylphosphit 209  
Triphenylphosphin 220–22  
Trithiolan-Dikation 214, 216  
1,2,4-Trithiolane 198, 199, 201, 203, 204, 207,  
218, 220, 223
- Willgerodt-Reaktion 222
- Ylide 208  
Zersetzlichkeit 223  
Zersetzung 224  
Zinkamalgam 217  
Zinn 217



## AUTOREN

Abdel-Megeed M. F. 195, 204  
Ainscough E. W. 216  
Ariyan Z. S. 211  
Asinger F. 197–99, 222

Bader J. 212  
Bargigia G. 214, 221  
Bedos P. 211, 221  
Bhat G. 197  
Bilofsky H. S. 197  
Birch E. J. 200  
Bloch I. 198  
Bobbio F. O. 198, 200, 217, 218  
Bobbio P. A. 198, 200, 217, 218  
Böhme H. 201  
Bonnans-Plaisance C. 203, 211  
Breslow D. S. 195  
Brinkhoff H. C. 214  
Brodie A. M. 216  
Brosowski K.-H. 207, 208, 219  
Brunelle J. A. 197  
Brunere V. 200  
Buehl H. 213  
Bugge G. 198  
Bushweller C. H. 197

Cambi L. 214, 221  
Carlsen L. 219  
Cauquis G. 217  
Coffen D. L. 210, 224  
Colombo L. 214, 221  
Cook M. J. 195  
Courduvelis C. I. 211  
Cras J. A. 214, 216

Deronzier A. 217  
Dubini Paglia E. 214, 221  
Dubs P. 201, 206

Egsgaard H. 219  
Elsaesser A. 205, 219

Fabian J. 200  
Fasbender H. 206

Fenwick G. R. 207  
Franek W. 195  
Freche A. 199  
Fredga A. 197  
Frese E. 207, 208, 219

Giolando D. M. 197  
Given K. W. 215  
Gmelin R. 207  
Gregg jun. E. C. 216

Haakman J. C. 201  
Hadjiarapoglou L. P. 208, 219  
Hansen H. C. 195, 204  
Hartzler H. D. 209, 210  
Hiratsuka T. 206, 220, 221  
Hirose N. 206, 220, 221  
Hiskey R. G. 212, 217, 218, 224  
Hjelt E. 214, 216  
Holzmann G. 207  
Höhn F. 198  
Huisgen R. 201, 204, 223, 227

Jensen B. 195, 204  
Jentzsch J. 200  
Johnson C. B. 200  
Joho M. 201, 206

Kepler J. A. 212, 217, 218, 224  
Khitrich N. V. 216  
Kibbel H. U. 203  
King J. A. 222  
Kirby A. J. 209, 219–21  
Klason P. 204  
Knott E. B. 212  
Kühle E. 204  
Komissarov V. N. 216, 223  
Kutney G. W. 202, 204, 205, 223, 224  
Kyi H.-J. 220

Lancette J. M. 199  
Lamazouere A. M. 211, 221  
Letendre L. J. 197  
Levesque G. 203, 211



- Levkovich M. M. 216, 222  
 Liebelt U. 203  
 Lipfert G. 197–199
- Mahjoub A. 203, 211  
 Magnusson B. 196, 197, 217  
 Makabe T. 206, 220, 221  
 Mattson B. M. 215, 216  
 Maksimenko A. A. 216, 222  
 Mayer R. 200  
 Mazalov L. N. 216  
 Mazurkiewicz W. 195, 204  
 McMillan F. H. 222  
 Meier H. 213  
 Mennig J. 198  
 Miessler G. L. 215, 216  
 Morkovnik Z. S. 216, 222, 223  
 Müller O. 201
- Naik K. G. 202  
 Nixon L. N. 200
- O'Brien J. T. 211  
 Orlova Zh. I. 216, 223
- Parygina G. K. 216  
 Peer H. G. 201  
 Petersone B. 200  
 Pignolet L. H. 215  
 Plessmann R.-E. 198  
 Praefcke K. 220  
 Prisyazhniuk A. I. 216
- Raasch M. S. 207, 220  
 Rapp J. 201, 204  
 Rauchfuss T. B. 197  
 Rost W. 205  
 Ruben H. 216, 222
- Saalfrank R. W. 205  
 Sadekov I. D. 216, 222
- Sasaki S. 220, 221  
 Sato Y. 220, 221  
 Schönberg A. 207, 208, 219  
 Senning A. 195, 204, 219  
 Shimada K. 206, 220, 221  
 Skolnik H. 195  
 Sotiropoulos J. 211, 221  
 Spall W. D. 211  
 Spyroudis S. 208, 219  
 Steggerda J. J. 214–16  
 Still I. W. J. 202, 223, 224  
 Struchkov Yu. T. 216, 222  
 Sundermeyer W. 205, 219  
 Susilo R. 207
- Takikawa Y. 206, 220, 221  
 Takoh R. 206, 221  
 Tamminen V. 214, 216  
 Templeton D. H. 197  
 Testoedova S. I. 216, 222  
 Teunis C. J. 201  
 Thiel M. 197–99, 222  
 Thomas B. D. 212, 217, 218, 224  
 Timm U. 213  
 Tjan S. B. 201  
 Turnbull K. 204, 205
- Ukhin L. Yu. 216, 222, 223
- Varvoglis A. 208, 219
- Wheeler S. H. 215, 216  
 Willemse J. 214, 216  
 Willgerodt C. 196  
 Wong E. 200
- Yufit D. S. 216, 222  
 Yurchenko E. N. 216
- Zalkin A. 197