

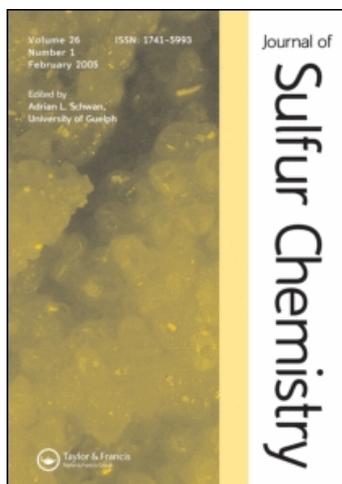
This article was downloaded by:

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 - 11. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften, Elektrochemie, Aromaforschung, Anwendungen

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 - 11. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften, Elektrochemie, Aromaforschung, Anwendungen', *Journal of Sulfur Chemistry*, 10: 3, 233 — 269

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/01961779108048756

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/01961779108048756>

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 – II. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften, Elektrochemie, Aromaforschung, Anwendungen

WALTER FRANEK

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

*(Received March 16, 1990)*

Im ersten Teil der Übersicht wurde über Geschichte, Synthesemethoden und Reaktionen berichtet. Nun werden Molekülstruktur, Konformation, Spektroskopie, Elektrochemie, Aromaforschung und technische Anwendungen vorgestellt. Die Neigung einer Reihe von 1,2,4,5-Tetrathianen zur Einnahme der Twist-Konformation führte zu einer großen Zahl von Arbeiten auf dem Gebiet der Konformationsforschung. Tetrathiane interessieren auch zunehmend als Inhaltsstoffe natürlicher und künstlicher Aromen. Ein Tabellenteil enthält Strukturformeln, Syntheseprinzipien, Ausbeuten, Spektren, Angaben zu physikochemischen Eigenschaften und einen Literaturnachweis zu allen bekannten Spezies. Basierend auf einer CAS-Substruktur-Suche wurden Forschungsergebnisse aus dem Zeitraum 1887 bis etwa Mitte 1989 erfaßt.

In the first part of this review history, synthetic methods, and reactions were reported. Now molecular structure, conformation, spectroscopy, electrochemistry, flavor research and technical applications are presented. The preference of a number of 1,2,4,5-tetrathianes for the twist conformation resulted in a large number of publications in the field of conformation research. A growing interest is shown in the part played by tetrathianes as ingredients of natural and artificial aromas. Tables contain structural formulas, principles of synthesis, yields, spectra, information concerning physicochemical properties and a bibliography for all known species. Based upon a CAS substructure search research results of the period from 1887 up to mid-1989 have been evaluated.

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

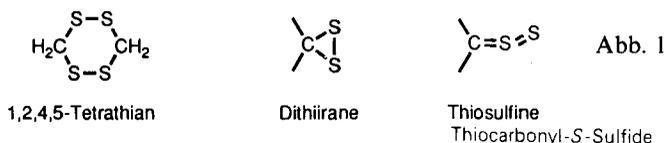
## INHALT

<b>I. EINFÜHRUNG</b> .....	234
<b>II. STRUKTUR UND KONFORMATION</b> .....	235
1. 1,2,4,5-Tetrathian .....	235
2. Methyl-, Dimethyl- und Trimethyl- 1,2,4,5-tetrathiane .....	235
3. 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2,4,5-tetrathian (Duplodithioaceton) .....	236
4. 3,6-Diethyl-3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetrathian .....	241
5. 3,3:6,6-Bis(tetramethylen)-1,2,4,5-tetrathian (und $d_3$ -Derivat) .....	241
6. 3,3:6,6-Bis(pentamethylen)-1,2,4,5-tetrathian (und $d_{12}$ -Derivat) .....	244
<b>III. SPEKTROSKOPIE</b> .....	245
7. NMR-, IR-, Elektronen-, Photoelektronen- und Massenspektroskopie .....	245
<b>IV. ELEKTROCHEMIE</b> .....	247
8. Reduktion cyclischer Polysulfide .....	247
9. Oxidation von Dithiocarbamaten, Thiuramdisulfiden und deren Phenylogen .....	247

<b>V. AROMAFORSCHUNG</b> .....	248
10. Flüssigkeitschromatographie .....	248
11. Untersuchungen an Proben natürlichen Ursprungs .....	248
11.1 Shiitake-Pilze .....	248
11.2 Parkia speciosa .....	250
11.3 Schafffleisch .....	250
11.4 Faeces .....	250
12. Untersuchungen an Modellsystemen .....	250
12.1 Cystin-H <sub>2</sub> O, Cystein-H <sub>2</sub> O, Glutathion-H <sub>2</sub> O .....	250
12.2 DMHF-Cystin, DMHF-Cystein .....	251
12.3 Isobutanal-3-Hydroxy-2-butanon-Ammoniumsulfid .....	251
12.4 Zwiebelaroma .....	252
<b>VI. ANWENDUNGEN</b> .....	252
13. Photographie, Schmiermittel, Reinigung, Aromastoffe .....	252
<b>VII. TABELLEN</b> .....	253
14. Strukturformeln, Angaben zu Synthese und physikochemischen Eigenschaften .....	253
15. Spektroskopie .....	263
15.1. NMR-Spektren .....	263
15.1.1. <sup>1</sup> H-NMR-Spektren .....	263
15.1.2. <sup>13</sup> C-NMR-Spektren .....	264
15.1.3. <sup>19</sup> F-NMR-Spektren .....	264
15.2. Infrarot-Spektren .....	265
15.3. UV-VIS-Spektren .....	265
15.4. Massenspektren .....	266
<b>VIII. LITERATUR</b> .....	266
<b>SACHREGISTER</b> .....	271
<b>AUTOREN</b> .....	273

## I. EINFÜHRUNG

1,2,4,5-Tetrathiane, Dimere der reaktiven Dithiirane und Thiosulfine,<sup>1-3</sup> sind seit dem Jahr 1887 bekannt, Ende der Fünfziger Jahre begann eine systematische Erforschung (Abb. 1).<sup>4</sup>



Übersichtsartikel erschienen, die Vergleiche mit verwandten sechsgliedrigen heterocyclen zogen<sup>5</sup> oder Synthese und Reaktivität darstellten.<sup>6</sup> Die vorliegende Übersicht stellt sich folgende Aufgaben:

1. Behandlung der Frage von Struktur und Konformation. –Die Neigung zum Auf-

treten in der Twist-Konformation rege zu vielen Untersuchungen an. Als Ergebnis läßt sich ein Eindruck von der Vielzahl der Faktoren gewinnen, die auf das Konformationsverhalten heteroatomreicher Heterocyclen einwirken.

2. Betrachtung von 1,2,4,5-Tetrathianen als Bestandteile natürlicher oder künstlicher Aromen. –1,2,4,5-Tetrathiane treten auch in erhitzten Nahrungsmitteln auf. Verbesserungen auf dem analytischen Sektor (Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung, Hochdruckflüssigkeitschromatographie) stimulierten diese Forschung.

3. Erfassung einiger Randgebiete: Spektroskopie, Elektrochemie und Anwendungen technischer Art.

4. Ein tabellarischer Überblick zu Struktur, Synthese, physikochemischen und spektroskopischen Daten sowie Literaturangaben. –Es zeigt sich, Synthesewege zum Aufbau asymmetrischer oder verbrückter Strukturen sind derzeit unbekannt.

## II. STRUKTUR UND KONFORMATION

Vergleiche mit verwandten Heterocyclen erschienen als Übersichtsartikel.<sup>5,7</sup>

Energie- und Entropieangaben beziehen sich in der Literatur noch auf die Einheit Kalorie. Die Werte wurden in SI-Einheiten umgerechnet.

### 1. 1,2,4,5-Tetrathian

In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bevorzugt das Molekül die Sessel-Konformation. Wechselt es in die Twist-Konformation, so nimmt die freie Enthalpie um 5,9 kJ/mol zu. Die Differenz ist viel kleiner als bei Cyclohexan oder *cyclo*-Hexaschwefel.

Experimente mit dynamischer  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zeigen auch, daß 1,2,4,5-Tetrathian weniger flexibel als Cyclohexan ist. Die freie Aktivierungsenthalpie beim Wechsel zwischen Twist- und Sessel-Konformation beträgt 60,7 kJ/mol. Dies steht im Einklang damit, daß Drehungen um S-S-Einfachbindungen allgemein erhöhte Aktivierungsbarrieren aufweisen.<sup>8</sup>

Die Ergebnisse stimmen bemerkenswert gut mit Kraftfeld-Rechnungen Allingers überein. Für den Sessel-Twist-Übergang wurden erhalten;  $\Delta G$  4,6 kJ/mol und  $\Delta G^\ddagger$  59,4 kJ/mol.<sup>9</sup> Rechnungen nach semiempirischen Verfahren führen zu divergierenden Resultaten. PCIO-2 favorisiert die Sessel-Konformation, MINDO/3 die Twist-Konformation.<sup>7</sup>

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind für ein  $\text{AB}\rightleftharpoons\text{A}_2$ -Spinsystem typisch ( $\delta_{\text{eq}}$  4,56 ppm;  $\delta_{\text{ax}}$  3,44 ppm;  $^2J = 14,0$  Hz; Sessel-Konformation). Unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  tritt zusätzlich ein Singulett-Signal ( $\delta$  3,99 ppm; Twist-Konformation) auf.<sup>8</sup>

### 2. Methyl-, Dimethyl- und Trimethyl-1,2,4,5-tetrathiane

Semiempirische MO-Rechnungen (MINDO/3) befaßten sich mit Geometrien und Bildungswärmen. Energieminima finden sich im Gaszustand bei Sessel- und Twist-Konformationen:<sup>10</sup>

3,3-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian verhält sich bemerkenswert: Der S-C-S-Bindungswinkel ist in der Sessel-Konformation klein (*gem*-Dialkyl-Effekt). Er wird beim Wechsel zur

**Tabelle 1.** Bildungswärme (kJ/mol) methylierter 1,2,4,5-Tetrathiane

Substitution	Twist $D_2$	Sessel $C_{2v}$	Wanne $C_2$	Wanne $C_{2F}$
3-Methyl	-98,7 <sub>4</sub>	-100,3 <sub>7</sub>	-98,1 <sub>6</sub>	-94,3 <sub>9</sub>
3,6-Dimethyl	-159,4 <sub>5</sub>	-164,3 <sub>5</sub>	-160,2 <sub>1</sub>	-156,2 <sub>3</sub>
3,3-Dimethyl	-132,3 <sub>8</sub>	-131,7 <sub>1</sub>	-128,4 <sub>9</sub>	-123,8 <sub>5</sub>
3,3,6-Trimethyl	-192,4 <sub>2</sub>	-194,8 <sub>9</sub>	-191,0 <sub>4</sub>	-186,2 <sub>7</sub>

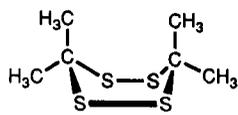
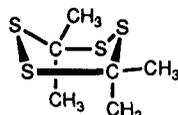
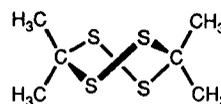
Twist-Konformation von 109,4° auf 114,3° aufgeweitet. Gleichzeitig nimmt die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Dipolmomenten der einsamen Elektronenpaare der Schwefelatome S-1 und S-3 (bzw. S-4 und S-6) ab, da ihre Vektoren nun nicht mehr parallel ausgerichtet sind. Der C-S-S-C-Torsionswinkel ändert sich von 50,0 auf 59,3° und kommt damit dem Wert näher, der für offenkettige Disulfide gefunden wird (100°).

Bei 3-Methyl- und 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian treten schon in der Sesselkonformation größere S-C-S-Bindungswinkel auf (116,0 bzw. 116,6°). Abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Dipolmomenten der einsamen Elektronenpaare (*syn*-axial-Effekt) spielen daher eine geringere Rolle.

### 3. 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2,4,5-tetrathian (*Duplodithioacetone*)

#### Kristallzustand:

Aus Vorergebnissen einer Röntgenstrahlstrukturanalyse (Lindqvist und Rosenstein, 1958)<sup>11</sup> konnte darauf geschlossen werden, daß weder Sessel noch  $C_{2v}$ -Wanne (Abb. 2) auftreten. Diskutiert wurde die  $C_2$ -Wanne (Abb. 3).<sup>12</sup>

Abb. 2  $C_{2v}$ Abb. 3  $C_2$ Abb. 4  $D_2$ 

Später wurde gefunden, daß die Twist-Konformation vorliegt. Sie besitzt  $D_2$ -Symmetrie (Abb. 4).<sup>13-14</sup>

Der Abstand zwischen den Schwefelatomen liegt mit 0,2015 nm deutlich über dem üblichen Wert von S-S-Einfachbindungen (0,208 nm). Dies kann also Hinweis auf teilweisen Mehrfachbindungscharakter gelten (*d*-Orbitale der Schwefelatome). Die Länge von Disulfidbindungen nimmt bei Aufweitung des C-S-S-C-Torsionswinkels von 0° auf 90° ab. Tatsächlich wird ein großer C<sup>1</sup>-S-S'-C<sup>1'</sup>-Torsionswinkel gefunden (Abb. 4): -80,41°. Die C-S-Bindung ist 0,1843 nm lang, entsprechend reinem Einfachbindungscharakter.<sup>14</sup>

Raumstruktur von 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2,4,5-tetrathian (Abb. 5, Tab. 2-5):

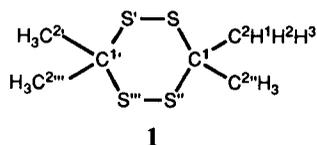


Abb. 5

**Tabelle 2.**

Bindungslängen (nm)	
S-S'	0,2015
S-C <sup>1</sup>	0,1843
C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	0,1514
C <sup>2</sup> -H <sup>1</sup>	0,095
C <sup>2</sup> -H <sup>2</sup>	0,103
C <sup>2</sup> -H <sup>3</sup>	0,091

**Tabelle 3.**

Bindungswinkel (Grad)	
S-C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	105,4
S-C <sup>1</sup> -S'	110,3
S-C <sup>1</sup> -C <sup>2'</sup>	111,4
C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>2'</sup>	113,1
S-S-C <sup>1</sup>	102,9

**Tabelle 4.**

Torsionswinkel (Grad)	
C <sup>1</sup> -S-S'-C <sup>1'</sup>	-80,41
S-S-C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	156,44
S-S-C <sup>1</sup> -C <sup>2'</sup>	-80,59
S-S-C <sup>1</sup> -S'	36,08

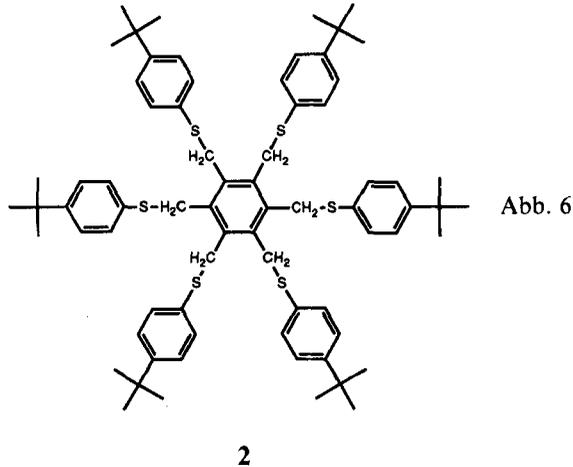
**Tabelle 5.**

Diederwinkel (Grad)			
Ebene S-C <sup>1</sup> -S'	gegen Ebene	C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>2'</sup>	85,8
Ebene S-C <sup>1</sup> -S'	gegen Ebene	S-C <sup>1'</sup> -S''	49,9

**Lösung:**

Nach Auflösen von Duplodithioacetone **1** bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CS}_2$  zeigt sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Singulett-Signal ( $\delta$  1,70 ppm). Die Lösung enthält das Twist-Konformer. Beim Erwärmen wandelt es sich in einer Gleichgewichtsreaktion zum Teil in das Sessel-Konformer um. Die Geschwindigkeitskonstanten der Twist-Sessel-Äquilibrierung können damit exakt bestimmt werden.<sup>15</sup>

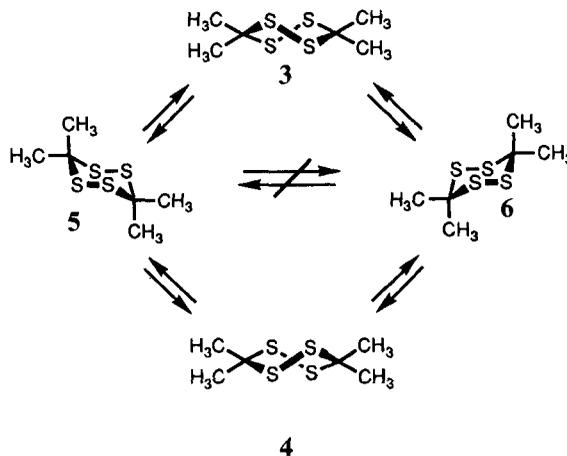
Aus einer äquimolaren Lösung von Tetrathian **1** und Hexakis-(4-*t*-butylphenylthiomethyl)-benzol **2** (Abb. 6) in Mesitylen kristallisiert ein guest-host-Addukt aus. Wahrscheinlich befindet sich das "Gast-Molekül" an der Stelle eines kristallographischen Inversionzentrums. Beim Lösen in der Kälte wird in guter Reinheit das Sessel-Konformer erhalten.



Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ( $\text{CS}_2$ :  $\text{CDCl}_3$  ca. 4:1,  $-90^\circ\text{C}$ ) zeigt, daß das Sessel-Konformer ( $\delta$  1,59 und 2,00 ppm) gegenüber dem Twist-Konformer ( $\delta$  1,69 ppm) in Verhältnis 95:5 überwiegt.<sup>16</sup>

*Zum Konformationsverhalten von Tetrathian 1 in Lösungen höherer Temperatur:*

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopische Linienformanalysen ( $-33^\circ\text{C}$  bis  $+80^\circ\text{C}$ ) sowie Äquilibrierungsversuche mit dem reinen Twist-Konformer **3** bzw. **4** in  $\text{CS}_2$  ( $-61^\circ\text{C}$ ) weisen darauf hin, daß Wechsel zwischen den Sesselkonformationen **5** und **6** über die Zwischenstufe der Twistform abläuft (Schema 1). Direkte Umwandlung von **5** in **6** scheint keine Rolle zu spielen.<sup>17</sup>



SCHEMA 1.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten wurden die Aktivierungsparameter des Sessel-Twist-Prozesses berechnet:

**Tabelle 6.**

Vorgang (in CS <sub>2</sub> bei 14 °C)	E <sub>a</sub> , (kJ/mol)	ΔH <sup>‡</sup> , (kJ/mol)	ΔG <sup>‡</sup> , (kJ/mol)	ΔS <sup>‡</sup> , (J·K/mol)
Sessel → Twist	69,0 ± 1,7	66,5 ± 1,7	65,3 ± 0,4	+ 1,2 ± 4,2
Twist → Sessel	72,8 ± 1,7	69,0 ± 1,7	66,9 ± 0,4	+ 2,8 ± 4,2

Frühere Ergebnisse von Magnusson differieren bei ΔS<sup>‡</sup> erheblich, ΔG<sup>‡</sup> zeigt gute Übereinstimmung.<sup>18</sup>

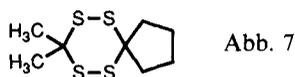
Bei -100 °C können Twist- und Sesselform von Duplodithioacetone **1** als unterschiedliche Verbindungen aufgefaßt werden.<sup>17</sup>

Die Halbwertszeit t<sub>1/2</sub> der Twist-Konformation bei unterschiedlichen Temperaturen:

**Tabelle 7.**

Temperatur	25 °C	-10 °C	-70 °C	-100 °C
t <sub>1/2</sub>	0,034 s	1,5 s	6,1 h	1 Jahr

Bei der Umwandlung der Konformationen bleiben die chemischen Bindungen erhalten. Eintägiges Erwärmen einer äquimolaren Lösung von Duplodithioacetone **1** und 3,3:6,6-Bis(tetramethylen)-1,2,4,5-tetrathian auf 70 °C führt nicht zu Kreuzprodukt **7** (Abb. 7).



**7**

Bei 0 °C stehen Twist- und Sessel-Form zueinander im Verhältnis 2,86:1 (CHCl<sub>3</sub>)<sup>18</sup> bzw. 2,2:1,0 (Tetrachlorethen).<sup>19</sup>

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Duplodithioacetone in Cl<sub>2</sub>C=CCl<sub>2</sub> zeigen bei tiefen Temperaturen (z. B. -30 oder 0 °C) drei Resonanzen (Sesselform δ<sub>ax</sub> 1,53 ppm, δ<sub>eq</sub> 2,03 ppm; Twistform δ 1,68 ppm). Bei 35 °C liegen zwei breite Signale vor (δ 1,66 und 2,00 ppm). Erhitzen auf 80 °C führt zu einem scharfen Peak bei δ 1,73 ppm (Koaleszenz).<sup>19</sup>

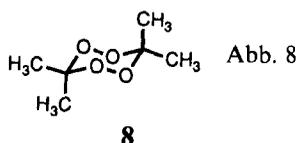
Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Twist- und Sessel-Form hängt nur wenig vom Lösungsmittel ab. Dies überrascht besonders beim Vergleich von *cis*- und *trans*-1,2-Dichlorethen.<sup>20</sup>

Tabelle 8.

Lösungsmittel	K [Twist]/[Sessel]	$\Delta G_{Se}^{\circ} - \Delta G_{Tw}^{\circ}$ kJ/mol
Schwefelkohlenstoff	$2,6 \pm 0,2$	$2,0_5 \pm 0,2$
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	$3,0 \pm 0,2$	$2,3_8 \pm 0,2$
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	$3,0 \pm 0,2$	$2,3_8 \pm 0,2$
1,2-Dimethoxyethan	$3,1 \pm 0,2$	$2,4_3 \pm 0,2$
Pyridin	$3,2 \pm 0,2$	$2,5_1 \pm 0,2$
Dichlormethan	$3,2 \pm 0,2$	$2,5_1 \pm 0,2$
Chloroform	$3,3 \pm 0,2$	$2,5_9 \pm 0,2$
Tetrachlorethen	$2,7 \pm 0,2^a$	$2,2_6 \pm 0,2$
Aceton- $d_6$	$3,0 \pm 0,2^a$	$2,5_1 \pm 0,2$

T =  $258 \pm 4$  K. [Duplodithioacetone] = 0,8 M. <sup>a</sup>T =  $273 \pm 4$  K. [Duplodithioacetone] = 0,4 M.

Im Gegensatz zu Duplodithioacetone **1** ist bei Acetondiperoxid **8** die Sessel-Form stabiler (Abb. 8).<sup>19</sup>



#### Faktoren, die bei 1,2,4,5-Tetroxanen die Twist-Konformation begünstigen:

Es fehlt die klassische Pitzer-Spannung. Sie tritt bei Cycloalkanen auf, wenn C-H-Bindungen ekliptisch angeordnet sind.

Die Schwefel-Schwefel- (208 pm) und Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen (180 pm) sind lang. Dies mindert die Abstoßung vicinaler einsamer Elektronenpaare in der Twistform. Bei kurzen Bindungen, wie dies bei 1,2,4,5-Tetroxanen der Fall ist, tritt die Sesselform auf.

Entscheidend wirkt sich auch eine Kombination aus *gem*-Dialkyl- und *syn*-axial-Effekten aus (vergl. Abschn. 2):

Mit steigendem Volumen der Reste R (an C<sup>2</sup> und C<sup>6</sup>) nimmt der R-C-R-Bindungswinkel  $\alpha$  zu. Gleichzeitig verringert sich der S-C-S-Bindungswinkel  $\delta$ . Geringerer Abstand zwischen den Schwefelatomen, die sich in 1,3-Stellung befinden, führt besonders in der Sessel-Konformation zu stärkerer Abstoßung, da hier die Dipolmente ihrer einsamen Elektronenpaare parallel ausgerichtet sind. Voluminöse Reste begünstigen daher die Twist-Konformation.

#### Gasphase:

Photoelektronenspektroskopie (PES) von Duplodithioacetone zeigt, daß in der Gasphase die Twist-Form gegenüber der Sessel-Form bevorzugt wird.<sup>21</sup>

Basierend auf Kraftfeld-Rechnungen können Konformationsenergien von Cyclohexan, 1,1,4,4-Tetramethylcyclohexan, 1,2,4,5-Tetrathian und 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2,4,5-tetrathian verglichen werden. Twist- und Sessel-Konformation zeigen Energiedifferenzen von 22,2, 13,0, 4,6 und - 2,9 kJ/mol. Die Aktivierungsenergien der Twist-Sessel-Umwandlung betragen: 38,5, 36,4, 59,4 und 65,3 kJ/mol.<sup>9</sup>

Geometrien und Energien wurden semiempirisch für unterschiedliche Konformationen des Duplodithioacetons berechnet (MINDO/3). Auch hier zeigt sich, daß die Twist-Form ( $D_2$ -Symmetrie) vor der Sessel-Form ( $C_{2h}$ -Symmetrie) und den Wannenformen ( $C_2$  und  $C_{2v}$ -Symmetrien) bevorzugt wird.<sup>10</sup>

Die berechneten Bildungswärmen betragen: -225,4<sub>3</sub>, -225,1<sub>4</sub>, -220,9<sub>2</sub> und -210,2<sub>5</sub> kJ/mol. Die gemeinsame Wirkung von *gem*-Dialkyl- und *syn*-axial-Effekten begünstigt die Twist-Konformation. Die Rechnung liefert auch für den C-S-S-C-Torsionswinkel einen günstigeren Wert: 60,3°.

#### 4. 3,6-Diethyl-3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetrathian

Das beschriebene Produkt ist vermutlich eine Mischung der *cis*- und *trans*-Isomere. Nach Auflösung in CS<sub>2</sub> bei -70 °C wird ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhalten, daß dem Sessel-Konformer zuzuordnen ist: zwei flächengleiche Singulets ( $\delta$  1,34 und 1,56 ppm/axiale und äquatoriale Methylgruppen), zwei überlappende Triplets ( $\delta$  0,91 und 1,04 ppm/endständige Methylgruppen) und ein Quartett ( $\delta$  2,42 ppm/Überlagerung axialer und äquatorialer Methylengruppen). Dieselbe Konformation tritt wahrscheinlich auch im Kristall auf, überraschend bei Vergleich mit der Tetramethylverbindung.

Nach Erwärmen obiger Lösung wird ein Dominieren des Twist-Konformers (Methylsignal bei  $\delta$  1,56 ppm) beobachtet, bei -15 °C im Verhältnis 1,8:1,0. Austauschprozesse führen bei 30 °C zu verbreiterten Linien.<sup>22,23</sup>

#### 5. 3,3:6,6-Bis(tetramethylen)-1,2,4,5-tetrathian (und $d_8$ -Derivat)

##### Kristallzustand:

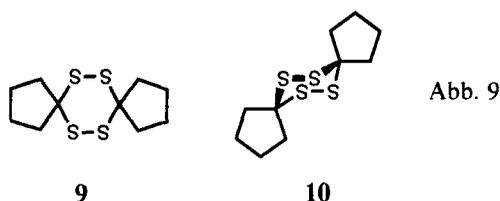
Das Vorergebnis einer kristallographischen Untersuchung von Lindqvist und Rosenstein zeigt ein Symmetriezentrum an.<sup>12</sup>

##### Lösung:

Eine Vorstudie zur Temperaturabhängigkeit von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Tetrathians **9** (Abb. 9) enthält Hinweise auf Konformerengleichgewichte.<sup>15</sup>

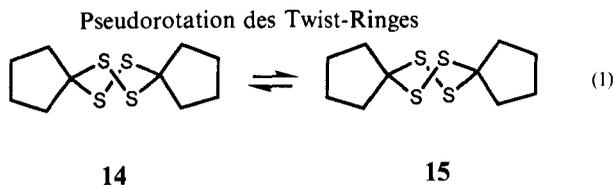
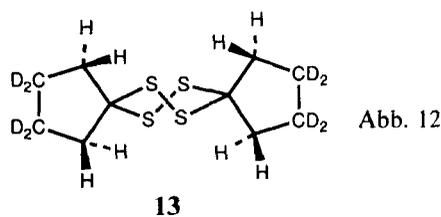
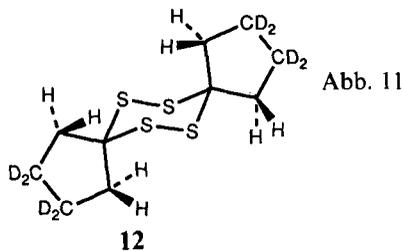
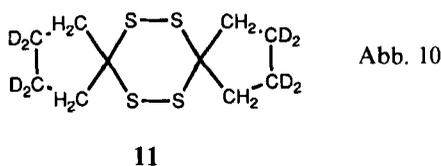
<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie einer Tetrachlorethen-Lösung des Tetrathians **9** im Temperaturbereich 0 bis 100 °C zeigt Dominanz des Sesselkonformers **10** (Abb. 9).<sup>24</sup> Bei 0 °C werden die Signale der äquatorialen und axialen  $\alpha$ -Methylengruppen bei  $\delta$  2,64 und  $\delta$  1,70 ppm erhalten. Die Signale der restlichen Wasserstoffatome überlagern sich der Hochfeldresonanz. Bei höherer Temperatur zeigt sich Linienverbreiterung. Weiteres Erhitzen führt bei 100 °C zur Koaleszenz der  $\alpha$ -Methylen-Signale:  $\delta$  2,17 ppm. Bei  $\delta$  1,70 ppm erscheinen feinere Strukturen. Hochfeld- und Tieffeldsignalflächen verhalten sich bei 0 °C wie 4:1, bei 100 °C wie 1,3:1. Die Abweichung gegenüber 3:1 bzw. 1:1 zeigt

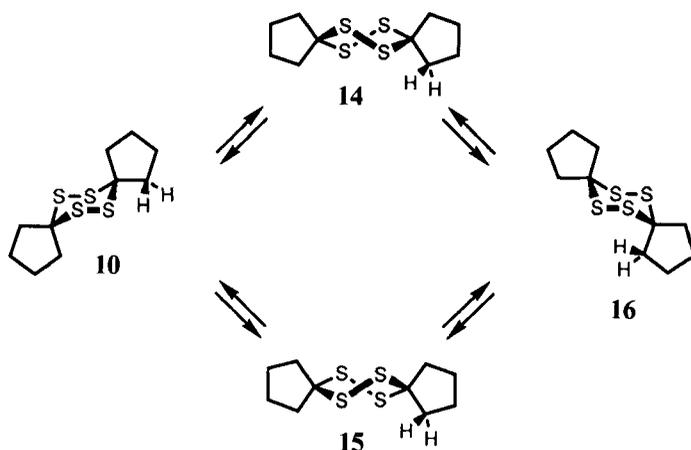
an, Daß auch das Twist-Konformer auftritt.



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Einstrahlung bei der  $^2\text{H}$ -Resonanzfrequenz) einer  $\text{CS}_2$ -Lösung von Tetrathian **11** (Abb. 10) erkennt man bei  $15^\circ\text{C}$  Signale des Sessel-Konformers **12** (Abb. 11) mit axialen und äquatorialen  $\alpha$ -Methylenprotonen bei  $\delta$  1,73 und 2,77 ppm, daneben ein AB-System der  $\alpha$ -Methylenprotonen des Twist-Konformers **13** (Abb. 12). Da die Pseudorotation des Twist-Ringes im Vergleich zur NMR-Zeitskala langsam abläuft, bleiben hier die Protonen nichtäquivalent.<sup>22</sup>

Sessel- und Twist-Konformer treten in  $\text{CS}_2$  bei  $-23^\circ\text{C}$  im Verhältnis 4,3 : 1,0 auf.<sup>22</sup> Die Signale von Sessel- und Twist-Konformern zeigen beim Erwärmen im selben Temperaturbereich Austauschverbreiterung. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Twist-Pseu-





SCHEMA 2.

dorotation nicht direkt (1), sondern über die Zwischenstufe eines Sessel-Konformers erfolgt (Schema 2).<sup>20,22,23</sup>

Duplodithioacetone **1** tritt zu 27% in der Sessel-Konformation auf. Bei 3,3:6,6-Bis-(tetramethylen)-1,2,4,5-tetrathian **9** ist der R-C-R-Bindungswinkel  $\alpha$  kleiner, der Anteil der Sessel-Konformation beträgt 80%.

Erwärmen auf etwa 90 °C vereinfacht das NMR-Spektrum von Tetrathian **9** zu einem scharfen Singulett.<sup>22</sup>

Aus einer vollständigen Linienformanalyse im Temperaturbereich -10,7 bis 82,7 °C folgt, daß direkte Twist-Twist oder Sessel-Sessel-Umwandlungen viel langsamer als Twist-Sessel-Umwandlungen ablaufen. Die Aktivierungsparameter betragen:

Tabelle 9.

Prozeß	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J·K/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
Sessel-Twist	$65,7 \pm 2$	$-8,4 \pm 8$	$67,8 \pm 0,4$
Twist-Sessel	$61,5 \pm 2$	$-12,5 \pm 8$	$65,7 \pm 0,4$

#### Gasphase:

Entsprechend photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen tritt Tetrathian **9** in der Sessel-Konformation auf.<sup>21</sup>

6. 3,3:6,6-Bis(pentamethylen)-1,2,4,5-tetrathian (und  $d_{12}$ -Derivat)*Kristall:*

Röntgenstrahlstrukturanalyse von 3,3:6,6-Bis(pentamethylen)-1,2,4,5-tetrathian **17** zeigt alle drei Ringe in der Sesselform.<sup>22,25</sup> Die S-S-Bindungslänge beträgt 203,5 ppm.

*Lösung:*

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von 3,3:6,6-Bis(pentamethylen-2,2,3,3,4,4- $d_6$ )-1,2,4,5-tetrathian ( $\text{CS}_2$ ,  $-6^\circ\text{C}$ ) **18** (Abb. 13) zeigt Signale der Sessel- ( $\delta$  1,71 ppm/axiale  $\text{CH}_2$ -Gruppe;  $\delta$  2,56 ppm/äquatoriale  $\text{CH}_2$ -Gruppe) und der Twist-Konformere ( $\delta$  1,97 ppm/großes Pseudosingulett + 2 kleine Peaks/extremes AB-System). Das Twist-Konformer dominiert (siehe unten).<sup>22,26</sup>

Bei  $80^\circ\text{C}$  (Lösung in Tetrachlorethen) erscheint *eine* Singulett-Resonanz.

Nach Übergang zu tiefen Temperaturen (Lösungsmittel  $\text{CS}_2$ ,  $-89^\circ\text{C}$ ) werden *zwei* AB-Spektren erhalten, die Konformeren mit *Twist*-Form des Tetrathianrings zuzuordnen sind (Schema 3):  $\delta$  2,43 und 1,81 ppm,  $J_{\text{AB}} = -13,5$  Hz [B oder G]; 2,16 und 1,35 ppm;  $J_{\text{AB}} = -13,5$  Hz [C oder F]. Der Effekt kommt dadurch zustande, daß nun bezüglich der NMR-Zeitskala auch der Wechsel zwischen den beiden möglichen Sesselkonformationen der Cyclohexanringe langsam wird. Die chemische Umgebung für ein H-Atom verändert sich beim Durchschwingen des zugehörigen Cyclohexanrings (2).

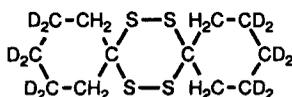
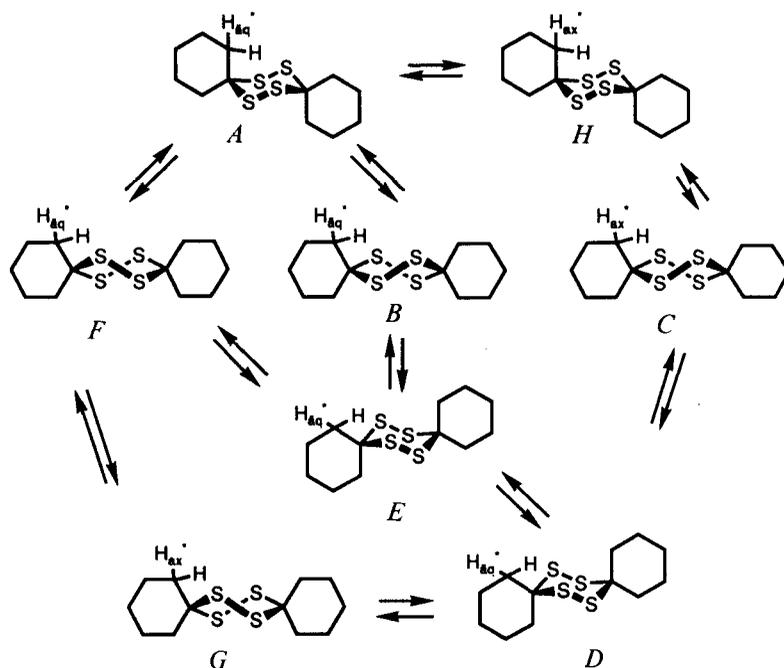


Abb. 13

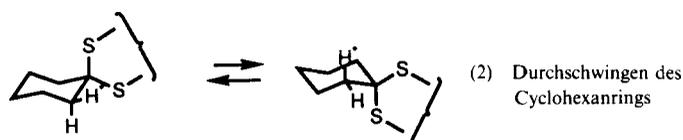
**18**

Vollständige Linienformanalysen der Tieftemperaturspektren ermitteln entsprechend für die Tetrathian-*Sessel*-Konformere (geringere Intensität) zwei AB-Systeme ( $\delta$  1,34 und 1,53 ppm [A oder H]; 1,75 und 1,57 ppm [D oder E] anstelle zweier Singulett (Schema 3).

Zum Vergleich die Gleichgewichtskonstanten (Sessel:Twist) einiger Tetrathiane in  $\text{CS}_2$ -Lösung bei  $-15^\circ\text{C}$ : 0,25 (**18**); 0,43 (**1**); 0,56 (3,6-Diethyl-3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetrathian) und 4,0 (**11**).



SCHEMA 3.

*Gasphase:*

Photoelektronenspektroskopie läßt bei Tetrathian 17 in der Gasphase auf Sessel-Konformation schließen.<sup>21</sup>

**III. SPEKTROSKOPIE**

Siehe Abschn. 15 (Spektroskopie-Tabellen).

*7. NMR-, IR-, Elektronen-, Photoelektronen- und Massenspektroskopie*

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 1,2,4,5-Tetrathianen zeigen auffallende Abhängigkeit von der Temperatur. Dies ist auf Konformationswechsel zwischen Sessel- und Twist-Formen und relativ hohe Aktivierungsenergiebarrieren zurückzuführen (siehe Kapitel II).

$^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten stehen derzeit erst in geringer Zahl zur Verfügung.  $sp^3$ -Hybridisierte quarternäre Ring-Kohlenstoffatome geben Signale im Bereich  $\delta$  59,1–75,3 ppm.

Die Infrarotspektroskopie interessiert bei 1,2,4,5-Tetrathianen besonders, wenn Alkyliden- (Lageverschiebung der Streckschwingung der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung durch Wechselwirkung mit den  $d$ -Orbitalen des Schwefels) oder Immonio-Substituenten ( $\text{C}=\text{N}$ -Bindung,  $1558\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ ) auftreten. Bei 1,2,4,5-Tetrathian-Dikationen dient sie auch zum Nachweis komplexer Gegenionen ( $\text{FeCl}_4^-$  und  $\text{FeBr}_4^-$ ).

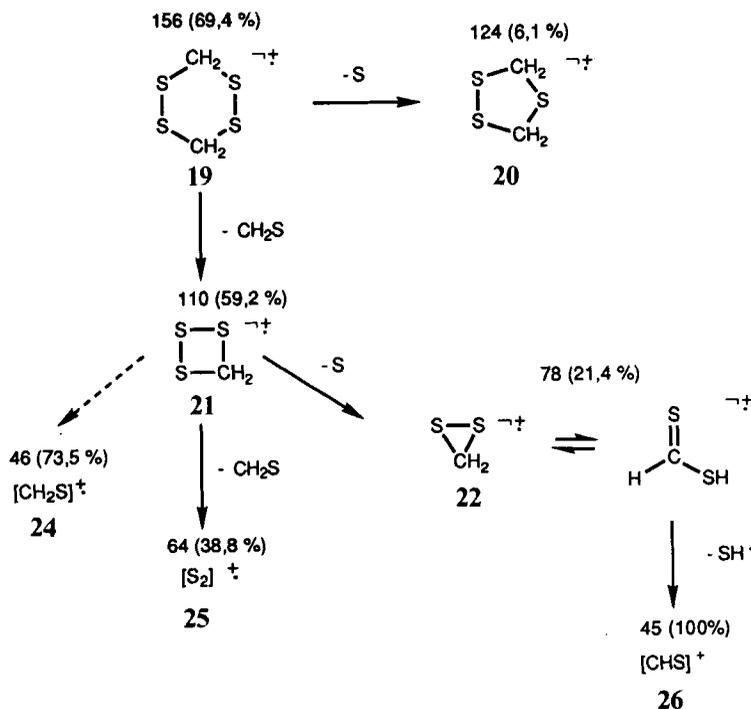
Ein ähnlicher Anwendungsbereich zur Strukturaufklärung findet sich bei der Elektronenspektroskopie (UV-VIS-Spektroskopie).

Die Photoelektronenspektroskopie (ESCA) ermöglicht z.B. Aussagen über die bevorzugte Ringkonformation (Sessel- oder Twistform) in der Gasphase.<sup>21</sup>

Massenspektrometrie spielt – besonders in Kopplung mit Gaschromatographie – eine Rolle bei der Analyse 1,2,4,5-tetrathianhaltiger Produktmischungen, wie sie in der Aromastoffforschung auftreten. Kräftige Molekülonen und auffällige  $^{32}\text{S}$ - $^{34}\text{S}$ -Isotopenmuster machen sie gut zur Strukturaufklärung geeignet.

1,2,4,5-Tetrathiane und andere cyclische Polysulfide wurden mit massenspektrometrischen Techniken (Elektronenstoß-Ionisierungsspektroskopie, Beobachtung "metastabiler" Fragmentationen und Stoßaktivierungsmassenspektroskopie<sup>27</sup> untersucht.<sup>28</sup>

Wie das Massenspektrum von 1,2,4,5-Tetrathian zeigt, spielt der Verlust von H kaum eine Rolle (Schema 4).



SCHEMA 4.

Die Zerfallsprozesse werden überwiegend dadurch eingeleitet, daß eine Disulfid-Bindung des Molekülions gespalten wird. Nach der folgenden Fragmentierung kommt es zu Recyclisierungen.

#### IV. ELEKTROCHEMIE

##### 8. Reduktion cyclischer Polysulfide

3,3,6,6-Tetramethyl-1,2,4,5-tetrathian **1** wurde in 50% ethanolischer Pufferlösung polarographisch untersucht. Es zeigte sich, daß selbst bis zu einem Halbstufenpotential von  $-1,8$  V keine Reduktionswelle auftritt. Ähnliche cyclische Polysulfide (1,2,4,6-Tetrathiepan, 1,2,4,6-Pentathiepan und 1,2,3,4,5,6-Hexathiepan) ließen sich leicht reduzieren. Die Reaktionsträgheit des Tetrathians dürfte auf sterische und elektronische Effekte der Methylgruppen zurückzuführen sein.<sup>29</sup>

##### 9. Oxidation von Dithiocarbamaten, Thiuramdisulfiden und deren Phenylogen

Tetraethylthiuramdisulfid **27**, ein Oxidationsprodukt von Natriumdiethyldithiocarbamat **28**, wird elektrochemisch zu einem Trithiolan-Dikation **29** oxidiert.<sup>30</sup> Ergebnisse cyclischer Voltammetrie legen einen ECE-Mechanismus nahe: Abgabe eines Elektrons (Tetrathian-Kationradikal **30**), Verlust eines Schwefelatoms (Trithiolan-Kationradikal **31**) und Transfer eines zweiten Elektrons. Abspaltung von Schwefel aus einem Tetrathian-Dikation **32** wird ausgeschlossen (Abb. 14).

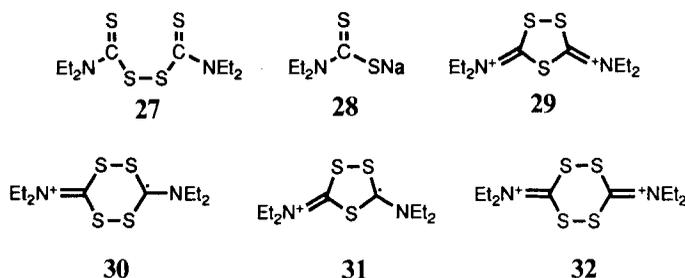


Abb. 14

Auch eine neuere elektrochemische Studie findet bei der Oxidation von Natriumdiethyldithiocarbamat **28** das Tetrathian-kationradikal **30**.<sup>31</sup>

Bei elektrochemischer Oxidation einer Lösung von Natriumdithiobenzoat **33** in Acetonitril (mit  $0,1$  M  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ) entsteht unter Elektronenverlust zunächst ein Radikal. Dimerisierung führt zu Disulfid **34**.<sup>32</sup>

Cyclische Voltammetrie (rotierende Platin-Disk-Elektrode) zeigt die Reversibilität der beiden Reaktionsschritte. Der Elektronentransfer erfolgt aber langsam.

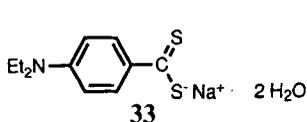


Abb. 15

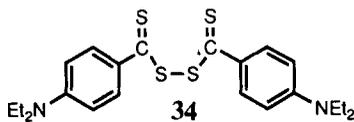
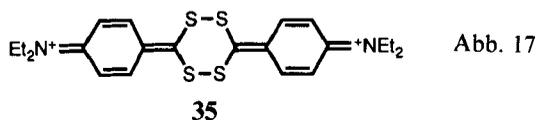
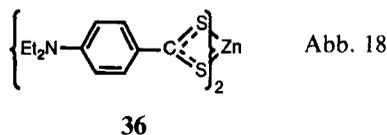


Abb. 16

Das Disulfid **34** kann weiter zum Tetrathian-Dikation **35** oxidiert werden, vermutlich über einen ECE-Mechanismus: Zwischen zwei elektrochemischen Oxidationsschritten erfolgt die Cyclisierung eines Kationradikals. Die Reaktion eignet sich nicht zur präparativen Elektrolyse, da sich Disulfid **34** nur unzureichend in Acetonitril löst und das Produkt extrem hydrolyseempfindlich ist. Die Oxidation mit Iod in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bietet aber einen chemischen Zugang.



Bei elektrochemischer Oxidation von Bis(*p*-diethylaminodithiobenzoato)zink(II) **36** entsteht das Tetrathian-Dikation **35**, im Fall von Bis(*p*-diethylaminodithiobenzoato)nickel(II) wird hingegen das Metallion oxidiert.<sup>33</sup>



## V. AROMAFORSCHUNG

Wegen ihres praktischen Zusammenhanges werden Chromatographie und Aromaforschung gemeinsam besprochen.

### 10. Flüssigkeitschromatographie

Schwefelhaltige Heterocyclen der Typen  $(\text{CH}_2)_n\text{S}_m$  und  $\text{Se}_n\text{S}_{8-n}$ , darunter 1,2,4,5-Tetrathian, wurden mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) untersucht.<sup>34</sup> Unter *reversed-phase*-Bedingungen (Octadecylsilan-Säule; Eluens Methanol/Wasser 80/20 v/v; 20 °C, zeigt sich systematische Abhängigkeit der Kapazitätsfaktoren von der Ringgröße, der Zahl und der Art der Chalkogenatome und der Anzahl der heteronuclearen Bindungen. Heteronucleare Bindungen weisen lokale Polaritäten auf. Dies verbessert die Löslichkeit in der polaren Phase und verringert die Kapazitätsfaktoren.

### 11. Untersuchungen an Proben natürlichen Ursprungs

**11.1 Shiitake-Pilze** Frische Shiitake-Pilze wurden in destilliertem Wasser homogenisiert, wobei die pH-Werte im Bereich 5 bis 10 eingestellt wurden. Aus den Chloroform-Extrakten wurden über Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Hexan-Diethylether 9:1) Konzentrate von Schwefelverbindungen gewonnen, die mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie (RP-18, lineare Gradientenelution mit Methanol-Wasser (65:35) zu Methanol) quantitativ analysiert wurden. Zur Identifizierung der einzelnen Fraktionen diente Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS-Kopplung).<sup>35</sup>

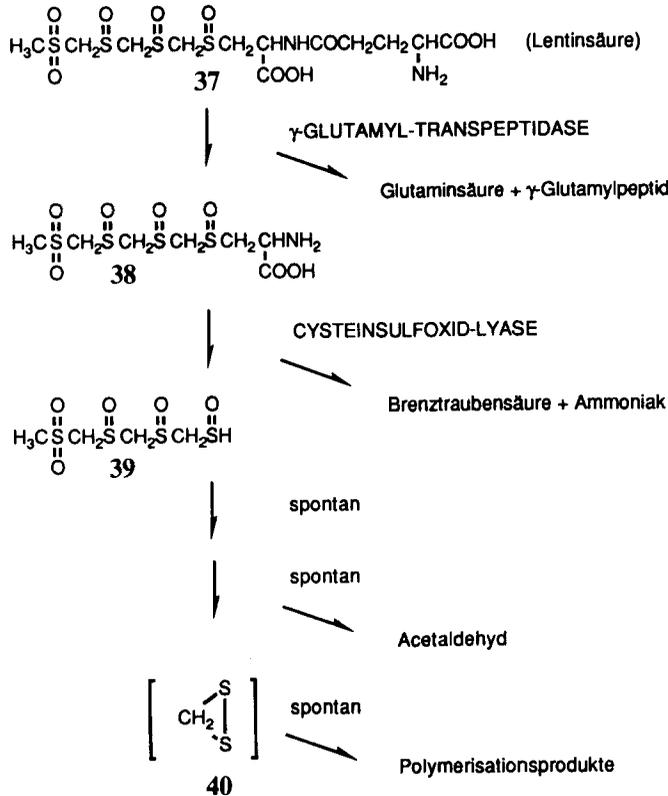
1,2,3,5,6-Pentathiepan (Lenthionin), 1,2,4,5-Tetrathian und 1,2,4-Trithiolan besitzen das charakteristische Aroma der Shiitake-Pilze. Es zeigt sich, daß ihr Gehalt stark vom pH-Wert bei der Homogenisierung abhängt. Die größten Ausbeuten werden bei pH 9 erzielt. Deutlich negativ wirkt sich ein Zusatz von  $\text{CHCl}_3$  aus. Dies spricht dafür, daß an der Bildung der cyclischen Polysulfide Enzymkatalyse beteiligt ist.  $\text{CHCl}_3$  hemmt die Aktivität von Enzymen.

HPLC an Umkehrphasen zur Analyse flüchtiger Schwefelverbindungen in Nahrungsmitteln erscheint besonders bei thermolabilen Verbindungen als attraktive Alternative zur Untersuchung mit GC-MS-Kopplung.<sup>35</sup>

1,2,4,5-Tetrathian ist vor Lenthionin und 1,2,4-Trithiolan Hauptkomponente der flüchtigen Schwefelverbindungen einer wäßrigen Fermentationsmischung von Shiitake-Pilzen (*Lentinus edodes* Sing.).<sup>36,37</sup> Auch hier wird bei pH 9 eine optimale Ausbeute erhalten.

Die Schwefelverbindungen des Shiitake-Pilzes entstehen nach Iwami und Yasumoto<sup>38,39</sup> über eine Reihe enzymatischer und spontaner Reaktionsschritte (Schema 5). Die Sequenz geht aus von Lenthinsäure ("lentic acid")<sup>40</sup> 37 und endet mit der Polymerisation von Dithiiran 40.

Bei Synthesen, die über Dithiiran-Zwischenstufen zu Lenthionin oder 1,2,4-Trithiolan führen, findet man alle Produkte, die in der enzymatischen Reaktionsmischung auftreten!

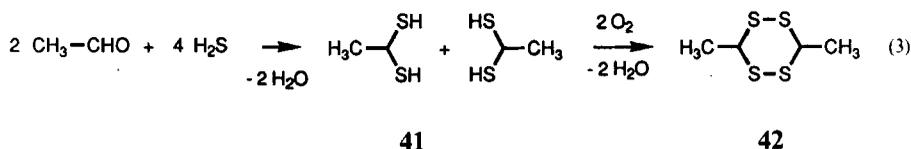


SCHEMA 5.

11.2. *Parkia speciosa* Die Bohnen des Mimosengewächses *Parkia speciosa* (L.) Hassk spielen in der indonesischen Küche eine Rolle. Inkubation zerkleinerter, halbreifer Samen in Wasser (3 h, 45 °C) und Extraktion mit CHCl<sub>3</sub> gibt eine Mischung cyclischer Polysulfide (Ringgrößen 5, 7, 8 und 9), die sich säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>; Cyclohexan/CHCl<sub>3</sub>) auftrennen lassen. Beim Versuch, das cyclische Polysulfid 1,2,4,5,7,8-Hexathionan aus Dioxan umzukristallisieren, kommt es zur Umwandlung in 1,2,4,5-Tetrathian.<sup>41</sup>

11.3 *Schafffleisch* Gekochtes Schafffleisch enthält 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian. Ein Extrakt säurefreier, flüchtiger Verbindungen wurde mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung untersucht.<sup>42</sup>

11.4. *Faeces* 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian **42** und andere schwefelhaltige Heterocyclen wurden über GC-MS-Kopplung in Hühnerkot-Konzentraten sowie Modellsystemen (wäßrige Reaktionslösungen mit niedermolekularen Aldehyden, Schwefelwasserstoff, Methanthiol und Ammoniak; Carbonsäuren, Phenolen und Indolen) nachgewiesen. Es ist wahrscheinlich, daß es durch oxidative Kopplung geminaler Dithiole **41** entsteht (3).<sup>43</sup>



## 12. Untersuchungen an Modellsystemen

12.1 *Cystin-H<sub>2</sub>O*, *Cystein-H<sub>2</sub>O*, *Glutathion-H<sub>2</sub>O* Eine Mischung von Cystin und destilliertem Wasser wurde im Autoklaven unter magnetischem Rühren 30 min auf 160 °C erhitzt.<sup>44</sup> Die Versuche wurden bei pH 5,5 und 2,3 ausgeführt. Der wasserdampf-flüchtige Anteil wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und mit einer Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (*fused-silica*-Kapillarsäulen mit Carbowax 20 M oder OV-1) aufgetrennt und identifiziert. Unter zahlreichen Schwefelverbindungen wurde 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian bei pH 5,5 in Spuren, bei pH 2,3 als eine der Hauptkomponenten gefunden. Die Verbindung dürfte über eine oxidative Kopplungsreaktion entstehen (3).

Auch bei einer analogen Untersuchung von Cystein wurde 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian gefunden. Es tritt bei pH 2,2 in Spuren auf. Bei pH 5,1 und 7,1 hat es 2,9 bzw. 1,8% der GC-Peakflächen.<sup>45</sup>

In einem Modellversuch zur Untersuchung von Fleischaromen wurden wäßrige Lösungen von Cystein bzw. Glutathion ( $\gamma$ -Glu-Cys-Gly) im Autoklaven bei pH 7,5 auf 180 °C erhitzt.<sup>46</sup> Das Wasserdampfdestillat wurde mit Ether extrahiert und mit einer Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung untersucht. Unter der Vielzahl schwefel- und stickstoffhaltiger Heterocyclen wurden im Cystein-Experiment geringe

Mengen an 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian (*cis*- und *trans*-Form) gefunden. Bei Glutathion tritt es nach 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan als Hauptkomponente auf.

### 12.2. DMHF-Cystin, DMHF-Cystein

Eine äquimolare Mischung (je 0,05 M in wäßriger Lösung) aus Cystin und 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanon **43** wurde im geschlossenen System 30 min erhitzt.<sup>47</sup> Nach

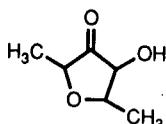


Abb. 19

**43**

Wasserdampfdestillation und Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit GC-MS-Kopplung (*fused-silica*-Kapillarsäule) analysiert. Neben vielen Carbonylverbindungen und schwefel- und stickstoffhaltigen Heterocyclen tritt in Spuren auch 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian auf.

2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanon (DMHF) **43** spielt eine Rolle als natürlich vorkommender bzw. künstlich zugesetzter Inhaltsstoff von Nahrungsmitteln. Im Modellversuch wurde es mit Cystein, seine Bedeutung bei der Ausbindung von Geschmackstoffen ist bekannt, im Autoklaven in wäßriger Lösung 30 min auf 160 °C erhitzt.<sup>48</sup> Die Reaktion wurde bei den pH-Werten 2,2, 5,1 und 7,1 durchgeführt. Bei pH 5,1 tritt ein scharfes Aroma auf, das zwieblig-bratenhaften Charakter hat. Nach Wasserdampfdestillation zeigt die Analyse mit GC-MS-Kopplung (*fused-silica*-Kapillarsäulen mit OV-1 und Carbowax 20M) als Hauptkomponente 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan. Unter den Schwefelverbindungen wird in Spuren auch 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian gefunden.

### 12.3. Isobutanal-3-Hydroxy-2-butanon-Ammoniumsulfid

Die Maillard-Reaktion zwischen Zuckern und Aminosäuren hat große Bedeutung für das Aroma v. a. gekochter oder gerösteter Speisen. Reaktion von Valin mit Glucose führt über Amadori-Umlagerung zu folgendem Zwischenprodukt **44** (Abb. 20).<sup>49</sup>

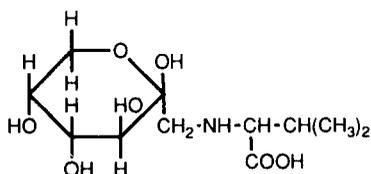
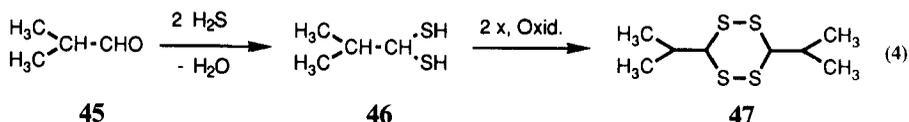


Abb. 20

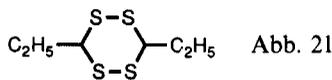
**44**

Weiterer thermischer Abbau in Gegenwart schwefelhaltiger Aminosäuren gibt eine komplexe Produktmischung, der auch Isobutanal **45**, 3-Hydroxy-2-butanon (Acetoin) und Ammoniumsulfid angehören. Umsetzung dieser drei Modellverbindungen liefert eine an stickstoff- und schwefelhaltigen Heterocyclen reiche Mischung. Sie enthält nach Analyse mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung auch 3,6-Diisopropyl-1,2,4,5-tetrathian **47**, das über oxidative Kopplung geminaler Dithiole **46** entstehen kann (4):



**12.4. Zwiebelaroma** Ammoniumsulfid reagiert mit Propionaldehyd und Acetaldehyd zu einem Zwiebelaroma. Um einen Überblick über das Produktspektrum zu gewinnen, wurde zunächst eine Reaktionslösung aus Propionaldehyd, Schwefelwasserstoff und Ammoniak untersucht.<sup>50</sup>

Nach Auftrennung in eine Neutral- und eine Basenfraktion wurde mit GC-MS-Kopplung analysiert. In der Neutralfraktion wurde neben 2-Methyl-2-pentenal, Di-propyldisulfid und Dipropenylsulfid unter einer größeren Reihe schwefel- und sauerstoffhaltiger Heterocyclen 3,6-Diethyl-1,2,4,5-tetrathian **48** gefunden (Abb. 21), in der Basenfraktion traten 2-Methyl-2-pentenal, Trialkylpyridine und Dihydro-2,4,6-triethyl-4*H*-1,3,5-dithiazin auf. Wurde Ammoniumsulfid mit Propionaldehyd und Acetaldehyd zur Reaktion gebracht, so enthielt die Produktmischung nun auch einfachere Homologe.

**48**

## VI. ANWENDUNGEN

### 13. Photographie, Schmiermittel, Reinigung, Aromastoffe

1,2,4,5-Tetrathiane haben Wert als Synthesebausteine. Beispiele hierzu sind im ersten Teil der Übersicht zu finden.<sup>6</sup> Daneben gibt es auch unmittelbar technische Anwendungen.

1,2,4,5-Tetrathian sowie offenkettig und spirocyclisch substituierte Derivate (aus  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  und Aceton, 3-Pentanon, Cyclobutanon, Cyclopentanon oder Cyclohexanon) eignen sich – besonders in Kombination mit Thiosulfat-Ionen – gut zur Sensibilisierung photographischer Silberhalogenidemulsionen. Die Schleierwerte liegen niedrig.<sup>51</sup>

Duplodithioacetone und 3,6-Dicyclohexyl-1,2,4,5-tetrathian eignen sich als Schmiermittel-Zusatz für den Einsatz bei sehr hohen Drucken. Gegenüber gebräuchlichen,

linearen Polysulfiden  $R-(S)_x-R'$  mit  $x > 2$  wird die Korrosion verkupferter Metalle vermieden.<sup>52</sup>

Acetonische Lösungen der ungesättigten Tetrathiane **49** und **50** fanden als Silberputzmittel Anwendung (Abb. 22).<sup>53,54</sup>

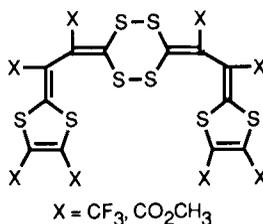


Abb. 22

**49, 50**

Die Verbindungen Lenthionin (1,2,3,5,6-Pentathiepan), 1,2,3,5-Tetrathian, 1,2,4,6-Tetrathiepan und 1,2,4,5-Tetrathian lassen sich als Geschmacksverstärker einsetzen.<sup>55</sup>

1,2,4,5-Tetrathian interessiert als Aromastoff mit Pilzgeschmack.<sup>56</sup>

## DANK

Ein Teil dieser Arbeit entstand während eines Gastaufenthaltes am Chemischen Institut der Universität Aarhus, Dänemark (Nov. 1988–Feb. 1989). Ich danke ganz besonders Hrn. Prof. Alexander Senning für seine freundliche Anregung und Unterstützung.

## VII. TABELLEN

### 14. Strukturformeln, Angaben zu Synthese und physikochemischen Eigenschaften

- Die Tabellen enthalten:
- (A) Strukturformeln;
  - (B) Tabellen-Nummern und soweit bekannt: C.A. Registrier-Nummern, Schmelzverhalten (Siedeverhalten), Ausbeuten, Existenz von Spektren, Literatur;
  - (C) Aussehen, besondere Eigenschaften (z.B. Löslichkeit), Syntheseprozesse (mit Literatur-Beispiel).

#### Abkürzungen:

Ausb.	Ausbeute	Krist.	Kristalle	NBS	N-Bromsuccinimid
Eig.	Eigenschaft	l.	leicht	NCS	N-Chlorsuccinimid
ethanol.	ethanolisch	Ligr.	Ligroin	organ.	organisch
Ggw.	Gegenwart	Lit.	Literatur	od.	oder
hß.	heiß	L.M.	Lösungsmittel	Ox.	Oxidation
kat.	katalytisch	lösl.	löslich	PES	Photoelektronenspektroskopie

Rohausb. Röntg.	Rohausbeute Röntgenstrahl- strukturanalyse	S Subl.	Synthesepinzip Sublimation	übl. Verb.	üblich Verbindung
R.T. s.	Raumtemperatur sehr	tw. u. unlös.	teilweise und unlöslich	w. W. Zers.	wenig Wasser Zersetzung

H	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum	} ist bekannt, weitere Angaben in der Spektroskopie-Tabelle.
C	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum	
F	<sup>19</sup> F-NMR-Spektrum	
I	IR-Spektrum	
U	Elektronenspektrum (UV-VIS-Spektrum)	
M	Massenspektrum	

Tabelle 10.

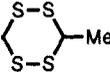
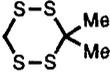
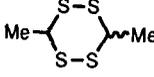
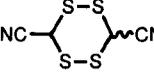
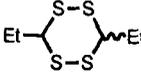
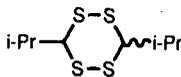
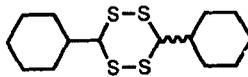
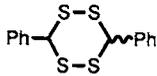
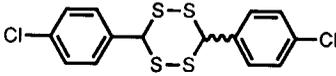
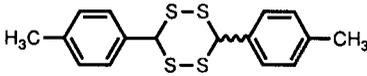
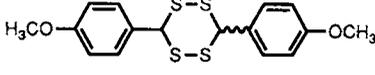
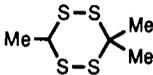
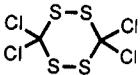
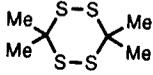
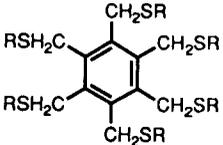
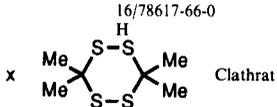
(A) Strukturformeln	(B) Tabellen-Nummern, C.A. Registrier- Nummern, Schmelzverhalten, Aus- beuten, Existenz von Spektren, Lit.	(C) Aussehen, bes. Eig., Synthesepinzipien (mit Lit.-Beispiel)
	1/291-22-5 125-127 °C <sup>57</sup> 130-133 °C (Ligr., mehrf. Subl.) <sup>58</sup> H, I, M, 2,7,9,10,34-37,51,55-57,60,61	farblose Nadeln S: geminales Bissulfenyl- chlorid + KI <sup>58</sup> S: geminales Bisbunte- salz + KI <sup>58</sup> S: Zersetzung von 1,2,4,5,7,8-Hexa- thionan <sup>28,41</sup>
	2/102502-34-1 10	
	3/102502-35-2 10	
	4/67411-27-2 Kp = 59 °C <sup>57</sup> 8 % (Rohausb.) <sup>62</sup> , 30 % <sup>57</sup> H, I, M 10,42-48,(61),63,64	farbloses Öl S: α-Chlorsulfenylchlorid + Na <sub>2</sub> S <sup>62</sup> S: Thialdin + NBS <sup>57</sup>
	5/122686-64-0 114-118 °C <sup>65</sup> H, I, M	S: Dithiocarbonsäure- Ammoniumsalz + ethano- lische H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>65</sup>
	6/54717-12-3 M 50	
	7/115152-66-4 M 49	
	8/53014-52-1 52	

Tabelle 10 (Fortsetzung).

A) Strukturformeln	B) Tabellen-Nummern, C.A. Registrier-Nummern, Schmelzverhalten, Ausbeuten, Existenz von Spektren, Lit.	C) Aussehen, bes. Eig., Syntheseprozess (mit Lit.-Beispiel)
	9/122205-72-5 178–179 °C <sup>57</sup> ( <i>trans</i> ) 103–104 °C <sup>57</sup> ( <i>cis</i> ) 81 % H, I Produkt von Bloch: 80–90 °C ab 120 °C Zers. <sup>66-68(69)</sup>	farblose Nadeln ( <i>trans</i> ), farbloser Feststoff ( <i>cis</i> ); S: Dihydro-2,4,6-triaryl- 4 <i>H</i> -1,3,5-dithiazin + NBS (NCS). <sup>57</sup> Produkt von Bloch: Harz oder bräunlichrote, glas- artige Masse, unlösl. in Wasser, s. schwer lösl. in Ethanol, Ether, CHCl <sub>3</sub> , Petrolether, leichter in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , leicht in CS <sub>2</sub> .
	10/122205-75-8 187–188 °C <sup>57</sup> ( <i>trans</i> ) H 63–64 °C <sup>57</sup> ( <i>cis</i> ) H 55 %	farblose Nadeln ( <i>trans</i> ), farbloser Feststoff ( <i>cis</i> ). S: Dihydro-2,4,6-triaryl- 4 <i>H</i> -1,3,5-dithiazin + NBS (NCS) <sup>57</sup>
	11/122205-73-6 202–203 °C <sup>57</sup> ( <i>trans</i> ) H 83–84 °C <sup>57</sup> ( <i>cis</i> ) H 75 %	farblose Nadeln ( <i>trans</i> ), farbloser Feststoff ( <i>cis</i> ). S: Dihydro-2,4,6-triaryl- 4 <i>H</i> -1,3,5-dithiazin + NBS (NCS) <sup>57</sup>
	12/122205-74-7 184–185 °C <sup>57</sup> ( <i>trans</i> ) H, I 94–95 °C <sup>57</sup> ( <i>cis</i> ) H, I 62 %	farblose Nadeln ( <i>trans</i> ), farbloser Feststoff ( <i>cis</i> ). S: Dihydro-2,4,6-triaryl- 4 <i>H</i> -1,3,5-dithiazin + NBS (NCS) <sup>57</sup>
	13/102502-36-3 10	
	14/- (M)	S: Cl <sub>2</sub> CS + S <sup>70(71)</sup>
	15/4475-72-3 94–95 °C (Ethanol) <sup>72</sup> , 95 °C <sup>73</sup> , 98 °C (CHCl <sub>3</sub> ) <sup>74</sup> , 92–95 °C <sup>75</sup> Kp = 243 °C <sup>74</sup> 5 % <sup>72</sup> , 11 % <sup>76</sup> , 14 % <sup>75</sup> , 30 % <sup>77</sup> , 50 % <sup>78</sup> H, C, Röntg. <sup>13,14</sup> 7,9,10,15–21,29,51,52,79,80–86	farblose, tetragonale Krist. mit charakt., widerlichem Geruch, unlösl. in W., lösl. in allen organ. L.M., unter tw. Zers. mit Wasserdampf destillierbar S: Keton + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> <sup>72,75,76</sup> S: Ox. des Dithiols <sup>77</sup> S: Keton + S + H <sub>2</sub> S + NH <sub>3</sub> <sup>73</sup> S: Keton + Diisobutylamin + Schwefelblüte + H <sub>2</sub> S <sup>78</sup>
		S: Tetrathian (Gast) + Benzolderivat (Wirt) <sup>16</sup>

(R = 4-(tert-Butyl)-phenyl)

Tabelle 10 (Fortsetzung).

(A) Strukturformeln	(B) Tabellen-Nummern, C.A. Registrier-Nummern, Schmelzverhalten, Ausbeuten, Existenz von Spektren, Lit.	(C) Aussehen, bes. Eig., Syntheseprozess (mit Lit.-Beispiel)
	17/99648-46-1 wenig über R.T. schmelzend 10% (neben 75% Edukt) <sup>87</sup> C, F, I, M	farblose Kristalle, sehr leicht sublimierend, schlecht löslich in Methanol, gut löslich in CCl <sub>4</sub> S: Sulfin + CSCI <sub>2</sub> , Erhitzen des Produktes <sup>87</sup>
	18/75435-31-3 195-195,5°C 80% H, C, I	S: Malondiamid + S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>75</sup>
	19/75435-32-4 230°C (Zers.) 90% H, C, I	S: Malondiamid + S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>75</sup>
	20/75435-34-6 185-196°C (Zers.) 85% H, C, I	S: Malondiamid + S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>75</sup>
	21/75435-33-5 194-195°C (Zers.) 92% H, C, I	S: Malondiamid + S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>75</sup>
	22/75435-35-7 190-219°C (Zers.) 77% H, C, I	S: Malondiamid + S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>75</sup>
(R = 4-Tolyl)		
	23/75435-36-8 (H)	S: Malondiamid + S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>75</sup>
(R = 4-Methoxyphenyl)		
	24/98194-65-1 F = 56°C <sup>88</sup> 83% <sup>88</sup> C, I	S: Tetraethoxyallen + S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . Dimersierung des Thiosulfins (oder Dithiirans). <sup>88</sup>
	25/36297-78-6 55-56°C (vermutlich Mischung aus cis-u. trans-Isomeren) 1,2% <sup>22</sup> H 23	S: Keton + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> <sup>22</sup>
	26/38232-69-8 44-46°C <sup>84</sup> , Kp <sup>0,5</sup> = 121°C <sup>78</sup> 51,77	S: Keton + S + NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> S <sup>78</sup>
	27/4475-45-0 145-147°C <sup>76</sup> 35% <sup>76</sup>	S: Keton + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> <sup>76</sup>

Tabelle 10 (Fortsetzung).

A) Strukturformeln	B) Tabellen-Nummern, C.A. Registrier-Nummern, Schmelzverhalten, Ausbeuten, Existenz von Spektren, Lit.	C) Aussehen, bes. Eig., Syntheseprozess (mit Lit.-Beispiel)
	28/- 209–209,5 °C (unter Blaufärbung) <sup>89</sup> 95 % <sup>89</sup> C, M (3)	S: Thioketon + Schwefel + kat. NaSC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>89</sup>
	29/38232-70-1 51	S: Keton + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> <sup>90</sup>
	30/184-05-4 148 °C <sup>91</sup> , 151,5–153 °C <sup>92</sup> , 153 °C <sup>77</sup> < 10% <sup>77</sup> , 40% <sup>91</sup> , 53% <sup>76</sup> 15, 20, 21, 22, 24, 26, 51, 55, 72	Röntg. <sup>92</sup> S: Keton + NaBH <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>91</sup> S: Ox. des Dithiols <sup>77</sup> S: Keton + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> <sup>76, 92</sup>
	31/54514-00-0 5,5 % 149–150 °C H 23	S: Keton + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> <sup>22</sup>
	32/114085-13-1 225–227 °C <sup>93</sup> H, I, U	S: geminales Dibromid + NA <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>93</sup>
	33/183-85-7 130,5–131,5 °C (Ligroin-Propanol) <sup>92</sup> , 133 °C <sup>84</sup> , 131 °C <sup>74</sup> , 130 °C <sup>91</sup> 6 % <sup>78</sup> , 24 % <sup>77</sup> , ≈ 50 % <sup>91</sup> Röntg. <sup>22,25</sup> 21, 51, 72, 83, 84, 92	farblose, kurz-prismatische Kristalle, leicht löslich in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , CHCl <sub>3</sub> und CS <sub>2</sub> ; $\rho = 1,396 \text{ g cm}^{-3}$ S: Ox. des Dithiols <sup>77</sup> S: Keton + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> <sup>78</sup> S: Keton + NaBH <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>91</sup>
	34/129-19 12,4 % <sup>22</sup> H 26	farblos S: Keton + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> <sup>22</sup>
	35/67664-75-9 327–329 °C (CHCl <sub>3</sub> -Aceton) 82 % (Rohausbeute) <sup>94</sup>	S: Keton + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> <sup>94</sup>
	36/67664-79-3	S: Keton + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> <sup>94</sup>

Tabelle 10 (Fortsetzung).

A) Strukturformeln	B) Tabellen-Nummern, C.A. Registrier-Nummern, Schmelzverhalten, Ausbeuten, Existenz von Spektren, Lit.	C) Aussehen, bes. Eig., Syntheseprinzipien (mit Lit.-Beispiel)
	37/68009-76-7 quantitative Ausbeute an harzigem Rohprodukt <sup>94</sup>	S: Keton + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> <sup>94</sup>
	38/75100-50-4 H	S: Radikalische Dimerisierung der Dithiocarbonsäure <sup>64</sup>
	39/98858-37-8 30 % <sup>95</sup>	S: Iodoniumylid + CS <sub>2</sub> <sup>95</sup>
	40/2786-91-6 168–171 °C (verd. EtOH) <sup>96</sup> 18 % <sup>96</sup> U	S: Disulfid + ethanolisches KOEt (1 Äquivalent) <sup>96</sup>
	41/2461-77-0 204–206 °C (CHCl <sub>3</sub> -Aceton) <sup>96</sup> 54 % <sup>96</sup> I, U	S: Tetrathiansalz + Benzoylchlorid <sup>96</sup>
	42/7555-17-1 44,3–44,5 °C (Methanol) <sup>97</sup> 4,9 % <sup>97</sup> F, I	Diazoverbindung (oder Diazirin) + CS <sub>2</sub> <sup>97,98</sup>
	43/19944-06-0 174–176 °C (Zers.) <sup>99</sup> niedrige Ausbeute H, I, U	gelbe Kristalle S: Spaltung eines Dithiolons mit NaOMe <sup>99</sup>
	44/131187-65-0 169–169,5 °C <sup>100</sup> , 168–170 °C <sup>101</sup> , 165 °C (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sup>102</sup> 20 % <sup>100</sup> Röntg. <sup>103</sup> , H, I, U	gelbe Kristalle S: Diacetyl + Trimethylphosphit + CS <sub>2</sub> <sup>100,101</sup> S: Phospholen + CS <sub>2</sub> <sup>100,102</sup>
	45/26314-38-5 195 °C (Aceton, Zers.) <sup>104</sup> 60 % <sup>53,104</sup> F, I, U	S: Alkin + CS <sub>2</sub> <sup>53,54,104,105</sup>

Tabelle 10 (Fortsetzung).

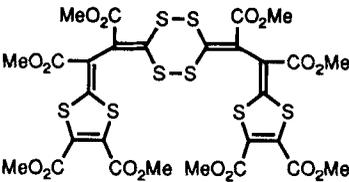
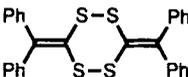
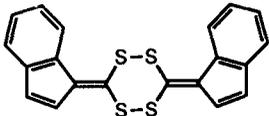
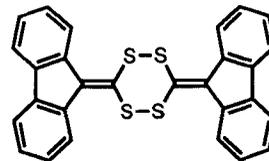
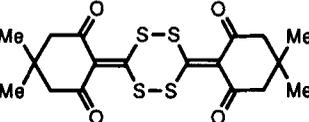
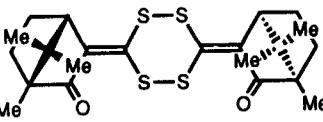
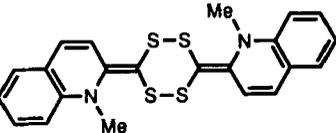
A) Strukturformeln	B) Tabellen-Nummern, C.A. Registrier-Nummern, Schmelzverhalten, Ausbeuten, Existenz von Spektren, Lit.	C) Aussehen, bes. Eig., Syntheseprozess (mit Lit.-Beispiel)
	46/26314-40-9 258–260 °C <sup>106</sup> , 247–250 °C (Diglyme, Zers.) <sup>54</sup> 13 % <sup>106</sup> , 5,1 % <sup>104</sup> H, I	feine, weiße Kristalle S: Alkin + CS <sub>2</sub> <sup>53,54,104–106</sup>
	47/55705-24-3 ca. 215–219 °C (CHCl <sub>3</sub> -Ethanol) <sup>107</sup> 64 % <sup>107</sup> 108	gelbe Nadeln S: Diazoverb. + CS <sub>2</sub> <sup>107</sup>
	48/52459-07-1 145 °C (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> od. Leichtpetroleum) <sup>109</sup> U	hellgelber Feststoff S: Ox. d. Dithiocarbon- säure (Dinatriumsalz) <sup>109</sup>
	49/55705-27-6 > 300 °C (langsame Zers.) <sup>107</sup> 85,7 % <sup>107</sup> 108	goldgelbe Nadeln (heiße Diglyme) S: Diazoverb. + CS <sub>2</sub> <sup>107</sup>
	50/113760-31-9 40 % <sup>110</sup> H	S: Iodoniumylid + CS <sub>2</sub> <sup>111(110)</sup>
	51/42370-66-1 <sup>112</sup> /18452-249 <sup>113</sup> 210 °C 80 % <sup>113</sup> I, U	gelbe Kristalle [α] <sub>D</sub> = + 678° (0,02 M in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sup>113</sup> μ <sub>D</sub> = 4,37 (Ggw. des Stereoisomers mit μ <sub>D</sub> ~ 0 möglich) <sup>112</sup> S: Ox. des geminalen Dithiols <sup>113,114</sup>
	52/115145-18-1 239 °C (Pyridin-Ethanol) <sup>115</sup>	braune Nadeln, kaum lösl. S: Erhitzen des Thioesters mit ethanol. NEt <sub>3</sub> <sup>115</sup>

Tabelle 10 (Fortsetzung).

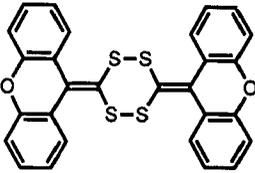
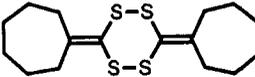
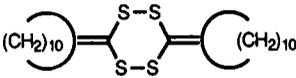
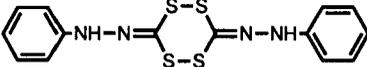
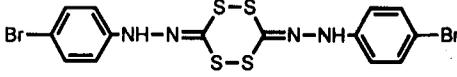
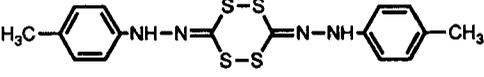
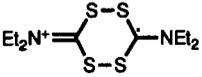
A) Strukturformeln	B) Tabellen-Nummern, C.A. Registrier-Nummern, Schmelzverhalten, Ausbeuten, Existenz von Spektren, Lit.	C) Aussehen, bes. Eig., Syntheseprozesse (mit Lit.-Beispiel)
	53/104978-88-3 ab ca. 210 °C (langsame Zers.) <sup>107</sup> 87,8 % <sup>107</sup>	goldgelbe Nadeln (hB. Diglyme-Ethanol od. CHCl <sub>3</sub> -Ethanol) S: Diazoverb. + CS <sub>2</sub> <sup>107</sup>
	54/72730-34-8 88-89 °C (Petrolether/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 3:1) <sup>116</sup> 27% <sup>116</sup> H, C, I, M	gelbe Kristalle S: Photolyse eines Cycloalkenothiadiazols <sup>116</sup>
	55/- 74-75 °C (Methanol) <sup>116</sup> 11 % <sup>116</sup> H, C, I, M	gelbe Kristalle S: Photolyse eines Cyclo- alkenothiadiazols <sup>116</sup>
	56/24187-47-1 113 °C <sup>117</sup>	gelbe Kristalle w. lösl. in Alkohol u. organ. Säuren, lösl. in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (bes. beim Erw.) S: Ox. v. Ammoniumdi- thiocarbazaten (od. davon abgeleiteten Thiuram- disulfiden) <sup>117</sup>
	57/24187-49-3 122 °C <sup>117</sup>	gelbe Kristalle w. lösl. in Alkohol u. organ. Säuren, lösl. in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (bes. beim Erw.) S: Ox. v. Ammoniumdi- thiocarbazaten (od. davon abgeleiteten Thiuram- disulfiden) <sup>117</sup>
	58/24187-48-2 107 °C <sup>117</sup>	gelbe Kristalle w. lösl. in Alkohol u. organ. Säuren, lösl. in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (bes. beim Erw.) S: Ox. v. Ammoniumdi- thiocarbazaten (od. davon abgeleiteten Thiuram- disulfiden) <sup>117</sup>
	59/- 30, 118	Elektrochemisches Oxi- dationsprodukt von Tetra- ethylthiuramdisulfid.

Tabelle 10 (Fortsetzung).

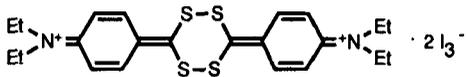
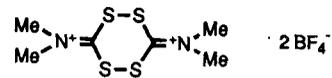
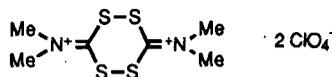
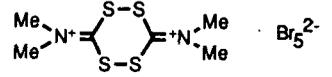
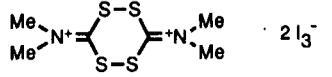
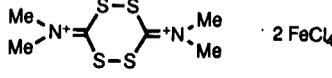
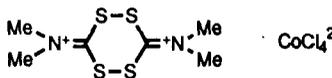
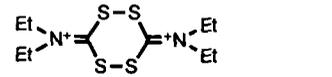
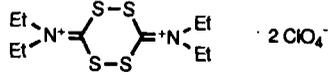
(A) Strukturformeln	(B) Tabellen-Nummern, C.A. Registrier-Nummern, Schmelzverhalten, Ausbeuten, Existenz von Spektren, Lit.	(C) Aussehen, bes. Eig., Syntheseprozesse (mit Lit.-Beispiel)
	60/69104-09-2 33	S: Ox. eines Thiuramdisulfid-Phenylgen mit I <sub>2</sub> <sup>32</sup>
	61/64771-41-1 H, I 119	S: Dithiocarbamatkomplex + BF <sub>3</sub> in Ggw. v. O <sub>2</sub> <sup>120</sup> S: Dithiocarbamatkomplex + AgBF <sub>4</sub> in Ggw. von O <sub>2</sub> <sup>120(121)</sup>
	62/105526-64-5 49 % <sup>122</sup> 123	S: Ox. des Dithiuramdisulfids mit HClO <sub>4</sub> <sup>122</sup>
	63/63571-25-5 ~ 138 °C 90 % <sup>119</sup> I 124	Geringe Löslichkeit. Raucht an der Luft. Bem.: Formel entspricht Elementaranalyse bei zweiwertigem Kation (?). S: Thiuramdisulfid + Br <sub>2</sub> <sup>119</sup>
	64/63571-24-4 154-158 °C <sup>119</sup> 60 % <sup>119</sup> I, U	S: Thiuramdisulfid + I <sub>2</sub> <sup>119,120</sup>
	65/63576-20-5 150 °C <sup>119</sup> 38 % <sup>119</sup> I, U	S: Ox. des Thiuramdisulfids mit FeCl <sub>3</sub> <sup>119</sup>
	66/63576-44-3 I, U	PES <sup>125</sup> S: Thiuramdisulfid + COCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O <sup>119</sup>
	67/84388-56-7 30, 118	
	68/88418-49-9 40 % <sup>126</sup> 122, 123	S: Ox. des Thiuramdisulfids mit HClO <sub>4</sub> <sup>126</sup>

Tabelle 10 (Fortsetzung).

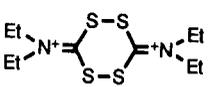
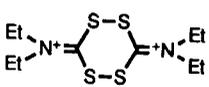
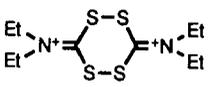
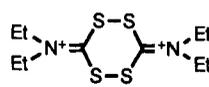
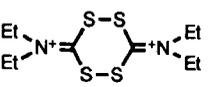
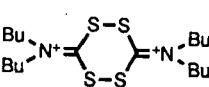
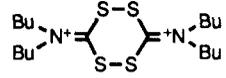
(A) Strukturformeln	(B) Tabellen-Nummern, C.A. Registrier-Nummern, Schmelzverhalten, Ausbeuten, Existenz von Spektren, Lit.	(C) Aussehen, bes. Eig., Syntheseprozess (mit Lit.-Beispiel)
 $\cdot 2 \text{I}_3^-$	69/63571-22-2 I, U	S: Ox. des Thiuramdisulfids mit $\text{I}_2$ <sup>119</sup>
 $\cdot 2 \text{FeCl}_4^-$	70/24597-43-1 150 °C (Zers. ab 130 °C) <sup>127</sup> I, U 119	Grünlich-gelbe Farbe. Wurde zunächst als $\text{Et}_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}(\text{Cl})\cdot\text{FeCl}_3$ angesehen. <sup>128</sup> Magnetisches Moment = 5,92 B.M. (Temp. 298 und 83 K), Mößbauer-Spektrum. <sup>127</sup> S: Ox. des Thiuramdisulfids mit $\text{FeCl}_3$ . <sup>119</sup> S: Ox. von Dithiocarbamatkomplexen mit $\text{Cl}_2$ <sup>127</sup>
 $\cdot 2 \text{FeBr}_4^-$	71/24597-44-2 I	Magnetisches Moment = 5,92 B.M. (Temp. 298 und 83 K), Mößbauer-Spektrum. <sup>127</sup> S: Ox. von Dithiocarbamatkomplexen mit $\text{Br}_2$ <sup>127</sup>
 $\cdot \text{CoCl}_4^{2-}$	72/24597-45-3 I, U	S: Ox. von Dithiocarbamatkomplex mit $\text{Cl}_2$ <sup>127</sup> S: Thiuramdisulfid + $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>119</sup>
 $\cdot 2 \text{SbCl}_6^-$	73/24597-46-4	S: Dithiocarbaminsäuresalz + $\text{NOSbCl}_6$ <sup>127</sup> S: Ox. v. Dithiocarbamatkomplex mit $\text{Cl}_2$ <sup>127</sup>
 $\cdot 2 \text{CuCl}_3^-$	74/- ab 90 °C Zers. <sup>130</sup>	Das orange-gelbe Produkt wurde zunächst als $\text{CuCl}_3(\text{bu}_2\text{dtc})$ formuliert. <sup>130</sup> Magnetisches Moment = 2,15 B.M. (bei R. T.). Untösl. in allen übl. L. M. Rasche Zers. in Aceton, langsam in $\text{CHCl}_3$ . Stabil in trockener Luft bei R. T. <sup>130</sup> S: Ox. v. Dithiocarbamatkomplex mit $\text{Cl}_2$ <sup>129(130)</sup>

Tabelle 10 (Fortsetzung).

A) Strukturformeln	B) Tabellen-Nummern, C.A. Registrier-Nummern, Schmelzverhalten, Ausbeuten, Existenz von Spektren, Lit.	C) Aussehen, bes. Eig., Syntheseprozesse (mit Lit.-Beispiel)
 $\cdot 2 \text{CuBr}_3^-$	75/- 147,5–150°C (Zers.) <sup>130</sup>	Feine, schwarze Kristalle. Zunächst wurde $\text{CuBr}_3(\text{bu}_2\text{dte})$ formuliert. <sup>130</sup> Magnetisches Moment = 2,03 B.M. (bei R. T.). Unlös. in allen üb. L. M. Rasche Zers. in Aceton, langsam in $\text{CHCl}_3$ . Stabil in trockener Luft bei R. T. <sup>130</sup> S: Ox. v. Dithiocarbamatkomplex mit $\text{Br}_2$ <sup>129(130)</sup>

C.A. Registrier-Nummern von Tetrathianen ohne Literaturreferenz:

24964-41-8, 2786-91-6, 28308-27-2, 68051-28-5, 114764-58-8.

Addenda:

In Reaktionsmischungen aus 2,4-Decadienol, Hauptabbauprodukt der Linolsäure, und Cystein oder Glutathion in wäbr. Lösung (pH 7,5; 1 h bei 180°C) wurden 45 bzw. 42 wasserdampfliche Verbindungen identifiziert, darunter 3-Methyl-6-pentyl-1,2,4,5-tetrathian [120882-15-7] und 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian. Die Studie diente als Modell für Lipid-Protein-Wechselwirkungen, wie sie beim Braten von Lebensmitteln in Fett auftreten.<sup>131</sup> 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathian wurde auch in der Reaktionsmischung aus  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  und drei Aldehyden (Ethanal, Propanal; 2-methylpropanal oder Butanal) gefunden.<sup>132</sup>

## 15. Spektroskopie

Die Spektren-Nummern entsprechen den Tabellen-Nummern in Abschnitt 14.

### 15.1 NMR-Spektren

#### 15.1.1 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Abkürzungen:

ax = axial, eq = äquatorial, J = Kopplungskonstante, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.

Tabelle 11.

Nr.	Lit.	Spektren/ $\delta$ (ppm)
1	57	$\text{CDCl}_3$ ; 3,10–5,00 (4H, m).
4	57	$\text{CDCl}_3$ ; 1,66 und 1,67 (6H, d, J = 7,5 Hz), 4,41 und 4,46 (2H, q, J = 7,5 Hz).
	62	$\text{CDCl}_3$ ; 4,62, (2H, q, J = 7,2 Hz) 1,55 (6H, d, J = 7,2 Hz)
	64	$\text{CCl}_4$ /cis: 1,71 (d) 4,90 (q); trans: 1,60 (d) u. 4,75 (q). J = 6 Hz.
	42	GC-einheitlich: 1,75 (6H, d, J = 7 Hz, 2 $\text{CH}_3$ ), 4,72 (2H, q, J = 7 Hz, 2 CH).
5	65	$\text{DMSO}-d_6$ : 6,54 (stets gemeinsam mit 5,63 des offenkettigen Disulfids).
9	57	$\text{CDCl}_3$ , cis: 5,40 (2H, s), 7,28–7,50 (10H, m).
		$\text{CDCl}_3$ , trans: 5,40 (2H, s), 7,28–7,50 (10H, m).
10	57	$\text{CDCl}_3$ , cis: 5,38 (2H, s), 7,20–7,55 (8H, m).
		$\text{CDCl}_3$ , trans: 5,38 (2H, s), 7,20–7,55 (8H, m).
11	57	$\text{CDCl}_3$ , cis: 2,34 (6H, s), 5,36 (2H, s), 7,23 (4H, d, J = 8,0 Hz), 7,50 (4H, d, J = 8,0 Hz)
		$\text{CDCl}_3$ , trans: 2,34 (6H, s), 5,36 (2H, s), 7,23 (4H, d, J = 8,0 Hz), 7,36 (4H, d, J = 8,0 Hz).
12	57	$\text{CDCl}_3$ , cis: 3,76 (6H, s), 5,33 (2H, s), 6,81 (4H, d, J = 8,0 Hz), 7,38 (4H, d, J = 8,0 Hz).
		$\text{CDCl}_3$ , trans: 3,76 (6H, s), 5,33 (2H, s), 6,81 (4H, d, J = 8,0 Hz), 7,50 (4H, d, J = 8,0 Hz).
15	15	$\text{CS}_2$ , –80°C/Twist/Auflösung bei tiefer Temperatur: 1,70 (12H, s).
	19	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ / 0 bis –30°C/Sessel: 1,53 (6H, s, ax), 2,03 (6H, s, eq); Twist (domin.): 1,68

		(12H, s); 35 °C: 1,66 (breit), 2,00 (breit). 80 °C: 1,73 (scharfes Singulett, Koaleszenz).
16	16	CS <sub>2</sub> : CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ≈ 4:1/-90 °C/Sessel (95%): 1,59 (6H, s, ax) u. 2,00 (6H, s, eq); Twist (5%): 1,69 (12H, s).
18	80	CDCl <sub>3</sub> : 0,70-1,02 (3H, t), 1,18-1,86 (2H, m), 3,00-3,40 (2H; q), 6,98-7,30 (1H, t), 7,15 (NH).
19	75	CDCl <sub>3</sub> : 1,08-1,40 (6H, d), 3,67-4,39 (2H, q), 6,80-7,06 (1H, d), 6,93 (NH).
20	75	CDCl <sub>3</sub> : 6,80-7,58 (5H, m), 8,92 (NH).
21	75	CDCl <sub>3</sub> : 4,34-4,55 (2H, d), 7,08-7,63 (5H + NH, m).
22	75	CDCl <sub>3</sub> : 2,29 (3H, s), 6,92-7,50 (4H, m), 8,88 (NH).
23	75	CDCl <sub>3</sub> /Teilspektrum: 8,83 (NH).
25	22	CS <sub>2</sub> /vermutl. <i>cis</i> und <i>trans</i> : 1,02 (6H, m, CH <sub>3</sub> in Ethylgruppe), 1,60 (6H, s, CH <sub>3</sub> ) und 1,8 (4H, m, CH <sub>2</sub> in Ethylgruppe).
30	24	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub> /Sessel (überwiegend): 1,70 (ax), 2,64 (eq).
31	22	CS <sub>2</sub> /-23 °C/Sessel: 1,73 (4H, s, ax), 2,77 (4H, s, eq); Twist: 2,36 u. 1,78 (J <sub>AB</sub> = -14,2 Hz). Sessel: Twist = 4,3:1,0.
	23	CS <sub>2</sub> /25% °C/60 MHz: 1,74 u. 2,80 (breite Singulett); -15 °C/Sessel: 1,71 (4H, s, ax), 2,76 (4H, s, eq); Twist (geringere Intensität): AB-System, Δν <sub>AB</sub> = 35 Hz, J <sub>AB</sub> = 14 Hz.
32	93	7,94; 8,08.
34	22	CS <sub>2</sub> /25 °C: 2,02, 2,54 (verbreiterte Signale ungleicher Intensität). CS <sub>2</sub> /-6 °C/Sessel: 1,71 (4H, s, ax), 2,56 (4H, s, eq); Twist: 1,97 + 2 kl. Peaks (8H). CS <sub>2</sub> /-89 °C: Siehe Abschnitt 6.
38	64	CCl <sub>4</sub> : 1,17 (CH <sub>3</sub> , d, J = 6,5 Hz), 2,00 (CH <sub>3</sub> C=, s), 2,00 (CH, m), 4,65 (SCHS, d, J = 8 Hz).
43	99	CDCl <sub>3</sub> : 7,0-7,5 (arom. H), 6,35 (OCH <sub>3</sub> ).
46	106	<i>p</i> -Dichlorbenzol/140 °C: 3,77 (6H, s), 3,91 (6H, s), 3,93 (6H, s), 3,95 (6H, s).
50	111	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 2,40 (8H, CH <sub>2</sub> ).
54	116	CDCl <sub>3</sub> : 2,4-2,7 (8H, CH <sub>2</sub> -α), 1,5-1,9 (16H, CH <sub>2</sub> -β, γ).
55	116	CDCl <sub>3</sub> : 2,2-2,6 (8H, CH <sub>2</sub> -α), 1,2-1,8 (32H, CH <sub>2</sub> -β, γ, δ, ε).
61	120	CD <sub>3</sub> CN: 2,63

### 15.1.2. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

**Tabelle 12.**

Nr.	Lit.	Spektren/δ(ppm)
15	75	CDCl <sub>3</sub> : 59,1 (C-S).
17	87	CDCl <sub>3</sub> : 65,7 (sept, quart. C, <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 28,8 Hz), 123,8 (q, CF <sub>3</sub> , <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 286,3 Hz).
18	75	CDCl <sub>3</sub> : 11,2 (CH <sub>3</sub> ), 22,5 (CH <sub>2</sub> ), 42,4 (CH <sub>2</sub> NH), 73,9 (C-S), 162,2 (CO).
19	75	CDCl <sub>3</sub> : 22,1 (CH <sub>3</sub> ), 43,2 (CH), 74,0 (C-S), 165,4 (CO).
20	75	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 73,2 (C-S).
21	75	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 44,7 (CH <sub>2</sub> ), 73,9 (C-S), 127,5-136,7 (aromatisch), 166,1 (CO).
22	75	CDCl <sub>3</sub> : 21,0 (CH <sub>3</sub> ), 75,3 (C-S), 120,5-135,6 (aromatisch), 162,2 (CO).
24	88	CDCl <sub>3</sub> : 13,92 (4 CH <sub>3</sub> ), 62,52 (2C <sub>q</sub> ), 63,77 (4CH <sub>2</sub> ), 165,84 (4C = O).
28	133	Cl <sub>2</sub> DC-CDCl <sub>2</sub> : 141,3 128,5, 127,7 (aromat. C), 71,5 (s, C-3, C-6).
54	116	CDCl <sub>3</sub> : 146,6 (sp <sup>2</sup> -C-3), 126,9 (sp <sup>2</sup> -C-1'), 34,7 (sp <sup>3</sup> -C <sup>x</sup> ), 29,2/27,6 (sp <sup>3</sup> -C <sup>β,γ</sup> ).
55	116	CDCl <sub>3</sub> : 146,3 (sp <sup>2</sup> -C-3), 129,3 (sp <sup>2</sup> -C-1'), 36,0 (sp <sup>3</sup> -C <sup>x</sup> ), 26,3/25,5/25,3/24,2 (sp <sup>3</sup> -C <sup>β,γ,δ,ε</sup> ).

### 15.1.3. <sup>19</sup>F-NMR-Spektren

**Tabelle 13.**

Nr.	Lit.	Spektren/δ(ppm)
17	87	CDCl <sub>3</sub> : -68,8 (s).
42	97	CCl <sub>4</sub> : -11,1 ppm (s).
45	104	Aceton: -61,2 (s) u. -55,8 (m).

## 15.2. Infrarot-Spektren

Tabelle 14.

Nr.	Lit.	Spektren/cm <sup>-1</sup>
1	57	KBr: 1350, 825, 690.
4	62	Film: 2970, 2920, 2860, 1440, 1370, 1195, 1165, 1070, 1055, 1030, 965, 705, 690.
	42	Isomer GC-einheitlich: 2940, 1450, 1370, 1200, 1170, 1125, 1065.
	57	Film: 665.
5	65	KBr: 2910 st (CH), 2246 st (CN), 1215 m, 1117 s, 995 m (C-S), 713 st, 669 s, 512 s, 495 s.
9	57	<i>trans</i> , KBr: 700. <i>cis</i> , KBr: 700
17	87	CCl <sub>4</sub> : 1231 vs, 1198 vs, 1155 s, 940 m, 915 m, 742 m, 702 m.
18	75	CHCl <sub>3</sub> : 3340 (NH), 1685 (C=O).
19	75	CHCl <sub>3</sub> : 3240 (NH), 1680 (C=O).
20	75	CHCl <sub>3</sub> : 3380, 3300 (NH); 1685, 1670 (C=O).
21	75	CHCl <sub>3</sub> : 3430 (NH), 1685 (C=O).
22	75	CHCl <sub>3</sub> : 3430 (NH), 1685 (C=O).
24	88	KBr: 1720 (C=O).
32	93	1760, 1730, 540.
41	96	1735 (C=O).
42	97	1565 (C=C).
43	99	KBr: 1684 (C=O) u. 1517 (C=C).
44	100	1640, 1497, 1273, 972.
45	53,54,104	KBr: 1575 (C=C), 1250, 1150 (C-F).
46	106	1743, 1727, 1713, 1687, (C=O).
	53,54	1750, 1740, 1720 (C=O); 1550 (C=C).
	104	1750, 1740 (C=O), 1550 (C=C) u. 1220 (C=C).
51	113	1712 st (C=O), 1563 st (C=C).
	112	1692 st (C=O), 1560 st (C=C).
54	116	2920, 2850 (C-H-Valenz); 1455, 1445 (CH <sub>2</sub> -Beugeschw.).
55	116	2920, 2860 (C-H-Valenz); 1470, 1440 (CH <sub>2</sub> -Beugeschw.).
61	120	1590-1580 (C≡N, Thioureid-Bindung; Mischung mit Trithiolan).
63	119	1578 (C≡N, Thioureid-Bindung).
64	119	1572 (C≡N, Thioureid-Bindung).
65	119	1580 (C≡N, Thioureid-Bindung), 375 [antisymm. ν(Fe-Cl)].
66	119	1587 (C≡N, Thioureid-Bindung).
69	119	1560 (C≡N, Thioureid-Bindung).
70	127	1568 (C≡N, 386 (Fe-Cl-Streckschw.).
	119	1565 (C≡N, Thioureid-Bindung), 375 [antisymm. ν(Fe-Cl)].
71	127	1568 (C≡N, 296 (Fe-Br-Streckschw.).
72	119	1558 (C≡N, Thioureid-Bindung).

## 15.3 UV-VIS-Spektren

$\lambda$  max (nm),  $\epsilon$ (dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), \* $\epsilon$  bezogen auf 1 mol Anionen.

Tabelle 15.

Nr.	Lit.	Spektren/ $\lambda_{\max}$ ( $\epsilon$ )
32	93	232, 508.
40	96	230 (24600), 323 (28000).
41	96	276 (23500).
43	99	MeOH: 235, 283, ~ 344.
44	112	300 (14000), 350 (8000).
45	104	Isoktan: 288 (16500).
48	53	362 (log $\epsilon$ 4,52).

51	112	300 (14000), 350 (8000).
64	119*	Aceton: 366 (21700), 540 w (Schulter).
65	119*	CH <sub>3</sub> CN: 240 (12150), 273 (17100), 314 (6800). Aceton: 362 (6600).
66	119	DMF: 610 (Schulter, 330), 678 (535).
69	119*	CHCl <sub>3</sub> : 294 (13800), 362 (9000), 511 (2200). Aceton: 366 (15000), 540 w (Schulter).
70	119*	CH <sub>3</sub> CN: 240 (12150), 273 (18600), 314 (7200). Aceton: 362 (6750).
72	119	DMF: 610 (Schulter, 309), 678 (510).

### 15.4 Massenspektren

Tabelle 16.

Nr.	Lit.	Ionenmasse (Zuordnung, Intensität)
1	37	158 (M + 2, 19), 156 (M, 100), 112 (10), 110 (76), 78 (6), 64 (8), 45 (7).
	28	156 (M, 69,4), 142 (CH <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , 1,4), 138 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S <sub>3</sub> , 0,6), 124 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sub>3</sub> , 6,1), 123 (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> S <sub>3</sub> , 0,4), 110 (CH <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , 59,2), 109 (CHS <sub>3</sub> , 0,8), 96 (S <sub>3</sub> , 0,6), 92 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sub>2</sub> , 1,8) 91 (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , 0,6), (CH <sub>2</sub> S <sub>2</sub> , 21,4), 64 (S <sub>2</sub> , 38,8), 46 (CH <sub>2</sub> S, 73,5), 45 (CHS, 100), 32 (S, 11,0).
4	62	184 (M, 34), 152 (12), 124 (32), 119 (12), 92 (14), 64 (24), 60 (77), 59 (100), 45 (35).
	42	einheitliches Isomer (GC): 186 (M + 2,2), 185 (M + 1,1), 184 (M, 12), 154 (0,5), 153 (0,3), 152 (5), 126 (2), 125 (1), 124 (16), 121 (0,5), 120 (0,3), 119 (5), 94 (0,5), 93 (0,8), 92 (6), 88 (4), 87 (3), 76 (3), 66 (3), 66 (3), 65 (1), 64 (27), 62 (2), 61 (7), 60 (58), 59 (100), 58 (19), 57 (8), 56 (2), 55 (4), 47 (1), 46 (1), 45 (28).
	46	Isomerenmischung: 186 (M + 2,6), 184 (M, 32), 124 (24), 119 (11), 92 (6), 64 (19), 60 (57), 59 (100), 45 (22), 43 (33), 41 (20).
	57	Isomerenmischung: 184 (M), 59 (100).
5	65	206 (M = C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , 12), 135 (C <sub>2</sub> HNS <sub>3</sub> , 50) 103 (C <sub>2</sub> HNS <sub>2</sub> , 19) 76 (CS <sub>2</sub> , 49), 71 (C <sub>2</sub> HNS, 45), 70 (C <sub>2</sub> NS, 52), 64 (S <sub>2</sub> , 100).
6	50	212 (M, 14), 138 (16), 74 (73), 73 (100), 64 (19), 45 (39), 41 (91).
7	49	240 (M, 13), 143 (29), 88 (46), 87 (100), 55 (46), 45 (16), 43 (11), 41 (18), 40 (23).
12	57	<i>cis</i> : 368 (M), 152 (100); <i>trans</i> : 368 (M), 152 (100).
14	70	Fragmentierung zu Tetrachlorethen.
17	87	428 (M, 30 %), 345 (12), 246 (38), 227 (13), 214 (9), 177 (12), 163 (10), 113 (31), 69 (13), 64 (100).
28	133	460 (M, ~ 1%), 396 (C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> S <sub>2</sub> , 20), 262 (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S <sub>3</sub> , 19), 198 (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S, 100), 165 (66), 121 (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> S, 58), 77 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 15).
30	91	~ 263 (M), 164 (C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> S <sub>3</sub> ), 132 (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> ), 100 (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> S), 68 (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ).
33	91	292 (M), 178 (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> S <sub>3</sub> ), 147 (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> ), 114 (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> S), 81 (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ).
54	116	344 (M, 24), 204 (27), 140 (92), 112 (20), 107 (23), 79 (38), 74 (100), 73 (45), 68 (34), 59 (50), 57 (38), 45 (59), 43 (63).
55	116	456 (M, 63), 424 (22, M-S), 392 (8, M-2S), 260 (41), 81 (46), 79 (39), 67 (47), 55 (33), 41 (49).

## VIII. LITERATUR

1. A. Senning, *Sulfur Lett.* **11**, 83 (1990).
2. A. Senning, *Sulfur Lett.* **4**, 213 (1986).
3. A. Senning, H. C. Hansen, M. F. Abdel-Megeed, W. Mazurkiewicz und B. Jensen, *Tetrahedron* **42**, 739 (1986).
4. D. S. Breslow u. H. Skolnik, "Multi-Sulfur and Sulfur and Oxygen Five- and Six-Membered Heterocycles" Part Two, p. 626, 1966, Interscience Publishers, in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Herausgeber: A. Weissberger.
5. 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 u. A. McKillop.
6. 1,2,4,5-Tetrathiane – I. Synthesen und Reaktionen. W. Franek, *Sulfur Rep.* **10**, 193–232 (1990).
7. K. Pihlaja, *Kem.-Kemi* **1**, 492 (1974); *C.A.* **82**, 56887e (1975).
8. R. Susilo, R. Gmelin, K. Roth und H. Bauer, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **37B**, 234 (1982).

9. N. L. Allinger, M. J. Hickey und J. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2741 (1976).
10. O. G. Stradella, H. O. Villar und E. A. Castro, *THEOCHEM* **28**, 7 (1986).
11. I. Lindqvist und R. Rosenstein, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in A. Fredga, *Acta Chem. Scand.* **12**, 891 (1958).
12. A. Fredga, *Acta Chem. Scand.* **12**, 891 (1958).
13. D. Blocki, G. Chapuis, A. Zalkin und D. H. Templeton, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in C. H. Bushweller, G. Bhat, L. J. Letendre, J. A. Brunelle, H. W. Bilofsky, H. Ruben, D. H. Templeton und A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 65 (1975).
14. J. D. Korp, I. Bernal, S. F. Watkins und F. R. Fronczek, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4767 (1981).
15. C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2450 (1968).
16. D. D. MacNicol und A. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1131 (1981).
17. C. H. Bushweller, J. Golini, G. U. Rao und J. W. O'Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3055 (1970).
18. B. Magnusson, B. Rodmar und S. Rodmar, *Ark. Kemi* **31**, 65 (1969); *C.A.* **71**, 2742h (1969).
19. C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5978 (1967).
20. C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6019 (1969).
21. M. F. Guimon, C. Guimon, F. Metras und G. Pfister-Guillouzo, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2078 (1976).
22. C. H. Bushweller, G. Bhat, L. J. Letendre, J. A. Brunelle, H. W. Bilofsky, H. Ruben, D. H. Templeton und A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 65 (1975).
23. C. H. Bushweller, G. U. Rao und F. H. Bissett, *Int. J. Sulfur Chem., Part A*, **1**, 216 (1971).
24. C. H. Bushweller, *Tetrahedron Lett.*, 2785 (1968).
25. H. Ruben, D. H. Templeton und Z. Zalkin, Lawrence Berkeley Lab., [Rep.] LBL, LBL-4000, *Nucl. Chem., Annu. Rep.* **1974**, 333 (1975); *C.A.* **85**, 170062u (1976).
26. C. H. Bushweller, G. U. Rao und F. H. Bissett, *J. Am. Chem. Soc.* **93**m 3058 (1971).
27. K. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976).
28. G. Holzmann, R. Susilo und R. Gmelin, *Org. Mass Spectrom.* **17**, 165 (1982).
29. Y. Asahi, K. Terada und M. Ishio, *Rev. Polarogr.* **14**, 382 (1967).
30. C. Scrimager und L. J. Dehayes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **14**, 125 (1978).
31. J. Labuda, J. Mocač und D. I. Bustin, *Chem. Zvesti* **36**, 633 (1982); *C.A.* **98**, 61925a (1983).
32. G. Cauquis und A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 809 (1978).
33. G. Cauquis und A. Deronzier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **105**, 181 (1979).
34. R. Steudel und E. M. Strauss, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **38B**, 719 (1983).
35. C. C. Chen und C. T. Ho, *J. Chromatogr.* **356**, 455 (1986).
36. C. C. Chen, S. E. Liu, C. M. Wu und C. T. Ho, *ACS Symp. Ser.* **317** (Biogener. Aromas), 176 (1986); *C.A.* **106**, 3940z (1987).
37. C. C. Chen und C. T. Ho, *J. Agric. Food Chem.* **34**, 830 (1986).
38. K. Iwami, K. Yasumoto, K. Nakamura und H. Mitsuda, *Agr. Biol. Chem.* **39**, 1941 und 1947 (1975).
39. K. Yasumoto, K. Iwami und H. Mitsuda, *Mushroom Sci.* 1974 (Pub. 1976), 9, Pt. 1, 371; *C.A.* **86**, 136391m (1977).
40. G. Höfle, R. Gmelin, H.-H. Luxa, M. N'Galamulume-Treves und S. I. Hatanaka, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3129.
41. R. Gmelin, R. Susilo und G. R. Fenwick, *Phytochemistry* **20**, 2521 (1981); *C.A.* **96**, 177904f (1982).
42. L. N. Nixon, E. Wong, C. B. Johnson und E. J. Birch, *J. Agric. Food Chem.* **27**, 355 (1979).
43. J. Schaefer, *Comm. Eur. Communities, [Rep.] EUR* **1980**, EUR 6633, 513; *C.A.* **95**, 11745j (1981).
44. C. K. Shu, M. L. Hagedorn, B. D. Mookherjee und C. T. Ho, *J. Agric. Food Chem.* **33**, 438 (1985).
45. C. K. Shu, M. L. Hagedorn, B. D. Mookherjee und C. T. Ho, *J. Agric. Food Chem.* **33**, 442 (1985).
46. Y. Zhang, M. Chien und C. T. Ho, *J. Agric. Food Chem.* **36**, 992 (1988).
47. C. K. Shu, M. L. Hagedorn, B. D. Mookherjee und C. T. Ho, *J. Agric. Food Chem.* **33**, 638 (1985).
48. C. K. Shu und C. T. Ho, *J. Agric. Food Chem.* **36**, 801 (1988).
49. G. Vernin, C. Boniface, J. Metzger, R. Obretenov, J. Kantasubrata, A. M. Siouffi, J. L. Larice und D. Fraisse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 681 (1987).
50. F. Ledl, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* **157**, 28 (1975); *C.A.* **82**, 123493p (1975).
51. R. Ohi, M. Sugiyama, Y. Nakajima, M. Horie und S. Kobayashi, *Ger. Offen. DE* **2 163 225** (1972); *C.A.* **69**, 77289h (1968).
52. Y. Labat, Y. Mordelet und J. B. Signouret, *Ger. Offen. DE* **2 352 586** (1974); *C.A.* **83**, 134819w (1975).
53. H. D. Hartzler, U. S. US **3 876 662** (1975); *C.A.* **83**, 58890v (1975).
54. H. D. Hartzler, U. S. US **3 758 503** (1973); *C.A.* **79**, 115554g (1973).
55. Takeda Chemical Industries Ltd., *Fr. FR* **1,498,739** (1967); *C.A.* **69**, 77289h (1968).
56. T. Nobukuni, K. Narida und K. Yamauchi, *Jpn. J P* **45/23580 [70/23580]** (1970); *C.A.* **74**, 63330f (1971).
57. Y. Takikawa, T. Makabe, N. Hirose, T. Hiratsuka, R. Takoh und K. Shimada, *Chem. Lett.* **1988**,

- 1517.
58. H. Böhme und O. Müller, *Chem. Ber.* **98**, 1455 (1965).
59. O. G. Stradella, H. O. Villar und E. A. Castro, *THEOCHEM* **28**, 7 (1986).
60. R. Susilo, R. Gmelin, K. Roth und H. Bauer, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **37B**, 234 (1982).
61. H. Fasbender, *Chem. Ber.* **20**, 460 (1887).
62. P. Dubs und M. Joho, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1404 (1978).
63. 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**, 97190h (1989).
64. C. Bonnans-Plaisance, A. Mahjoub und G. Levesque, *Tetrahedron Lett.* **21**, 1941 (1980).
65. H. U. Kibbel und U. Liebelt, *Sulfur Lett.* **8**, 301 (1989).
66. I. Bloch, F. Höhn und G. Bugge, *J. Prakt. Chem. N. F.* **82**, 473 (1910).
67. F. Höhn und I. Bloch, *J. Prakt. Chem. N. F.* **82**, 486 (1910).
68. I. Bloch und F. Höhn, *Ger. Patent 214,888* (1909); *Chem. Zentr.* **1909 II**, 1780.
69. G. Bugge und I. Bloch, *J. Prakt. Chem. N. F.* **82**, 512 (1909).
70. E. Kühle, *Angew. Chem.* **85**, 633 (1973).
71. P. Klason, *Chem. Ber.* **20**, 2376 (1887).
72. B. Magnusson, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1031 (1959).
73. F. Asinger und M. Thiel, *Angew. Chem.* **70**, 667 (1958).
74. C. Willgerodt, *Ber.* **20**, 2467 (1887).
75. G. W. Kutney und I. W. J. Still, *Can. J. Chem.* **58**, 1233 (1980).
76. F. O. Bobbio und P. A. Bobbio, *Chem. Ber.* **98**, 998 (1965).
77. J. Jentzsch, J. Fabian und R. Mayer, *Chem. Ber.* **95**, 1764 (1962).
78. F. Asinger, M. Thiel und G. Lipfert, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 195 (1959).
79. B. Magnusson, *Acta Chem. Scand.* **16**, 772 (1962).
80. D. M. Giolando und T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **3**, 487 (1984).
81. C. H. Bushweller, J. Golini, G. U. Rao und J. W. O'Neil, *J. Chem. Soc. (D)*, 51 (1970).
82. J. A. King und F. H. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1369 (1946).
83. F. Asinger, M. Thiel, G. Lipfert, R.-E. Plessmann und J. Mennig, *Angew. Chem.* **70**, 372 (1958).
84. F. Asinger und M. Thiel, *Angew. Chem.* **70**, 667 (1958).
85. F. Asinger, M. Thiel und G. Lipfert, *Ger.* **1,079,068** (1960); *C.A.* **55**, P17655i (1961).
86. H. Klug, Diss., Göttingen, 1948 (Prof. F. Fehér).
87. A. Elsaesser und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118**, 4553 (1985).
88. R. W. Saalfrank und W. Rost, *Angew. Chem.* **97**, 870 (1985).
89. R. Huisgen, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **43**, 63 (1989).
90. A. Fredga, zit. in B. Magnusson, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1031 (1959).
91. J. M. Lalancette und A. Freche, *Can. J. Chem.* **48**, 2366 (1970).
92. A. Fredga, *Acta Chem. Scand.* **12**, 891 (1958).
93. B. Petersone und V. Brunere, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim Ser.*, 559 (1987), *C.A.* **108**, 186721n (1988).
94. P. A. Bobbio und F. O. Bobbio, *An. Acad. Bras. Cienc.* **50**, 61 (1978); *C.A.* **89**, 18022x (1978).
95. L. Hadjirapoglou, S. Spyroudis und A. Varvoglis, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7187 (1985).
96. R. G. Hiskey, B. D. Thomas und J. A. Kepler, *J. Org. Chem.* **29**, 3671 (1964).
97. M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **35**, 3470 (1970).
98. M. S. Raasch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 577 (1966).
99. J. Bader, *Helv. Chim. Acta* **51**, 1421 (1968).
100. A. J. Kirby, *Tetrahedron* **22**, 3001 (1966).
101. P. Yates und J. A. Eenkhorn, *Tetrahedron* **44**, 3159 (1988).
102. R. Neidlein und R. Mosebach, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **309**, 724 (1976).
103. N. W. Alcock und A. J. Kirby, *Tetrahedron* **22**, 3007 (1966).
104. H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4379 (1973).
105. H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1412 (1970).
106. D. L. Coffen, *Tetrahedron Lett.*, 2633 (1970).
107. A. Schönberg, E. Frese und K.-H. Brosowski, *Chem. Ber.* **95**, 3077 (1962).
108. H.-J. Kyi und K. Praefcke, *Tetrahedron Lett.*, 555, **1975**.
109. Z. S. Ariyan, C. I. Courduvelis, J. T. O'Brien und W. D. Spall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 447 (1974).
110. M. Papadopoylou, S. Spyroudis und A. Varvoglis, *J. Org. Chem.* **50**, 1510 (1985).
111. L. P. Hadjirapoglou, *Tetrahedron Lett.* **28**, 4449 (1987).
112. J. Sotiropoulos und A.-M. Lamazouère, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **276**, 1115 (1973).

113. J. Sotiropoulos, A.-M. Lamazouère u. P. Bedos, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **265**, 99 (1967).
114. A.-M. Lamazouère, Diss., Toulouse, Juni 1972, Nr. 500.
115. E. B. Knott, *J. Chem. Soc.*, 937 (1955).
116. H. Buehl, U. Timm und H. Meier, *Chem. Ber.* **112**, 3728 (1979).
117. L. Cambi, G. Bargigia, L. Colombo und E. Dubini Paglia, *Gazz. Chim. Ital.* **99**, 780 (1969).
118. J. Labuda, J. Mocák und D. I. Bustin, *Chem Zvesti* **36**, 633 (1982); *C.A.* **98**, 61925a (1983).
119. E. W. Ainscough und A. M. Brodie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 565 (1977).
120. S. H. Wheeler, B. M. Mattson und G. L. Miessler, *Inorg. Chem.* **17**, 340 (1978).
121. K. W. Given, B. M. Mattson und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **15**, 3152 (1976).
122. D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov, L. Yu. Ukhin, Z. S. Morkovnik, A. A. Maksimenko, I. D. Sadekov, M. M. Levkovich und S. I. Testodova, *Koord. Khim.* **13**, 1702 (1987); *C.A.* **108**, 123320k (1988).
123. L. Yu. Ukhin, Z. S. Morkovnik, D. S. Yufit und Yu. T. Struchkov, *Zh. Obshch. Khim.* **55**, 2701 (1985).
124. E. C. Gregg, jun., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3691 (1952).
125. 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**, 221352n (1988).
126. L. Yu. Ukhin, Z. S. Morkovnik, Zh. I. Orlova und V. N. Komissarov, *Khim. Geterotsykl. Soedin.*, 1420 (1983), *C.A.* **100**, 51488f (1984).
127. J. Willemse und J. J. Steggerda, *J. Chem. Soc. (D)*, 1123 (1969).
128. V. Tamminen und E. Hjelt, *Suomen Kem.* **23 B**, 39 (1950); *C.A.* **45**, 2356b (1951).
129. H. C. Brinkhoff, persönl. Mitteilung, zit. in J. Willemse und J. J. Steggerda, *J. Chem. Soc. (D)*, 1123 (1969).
130. H. C. Brinkhoff, J. A. Cras, J. J. Steggerda und J. Willemse, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 633 (1969).
131. Y. Zhang und C. T. Ho, *J. Agric. Food Chem.* **37**, 1016 (1989); *C.A.* **111**, 55982n (1989).
132. T. Kawai und Y. Ishida, *J. Agric. Food Chem.* **37**, 1026 (1989); *C.A.* **111**, 56045w (1989).
133. R. Huisgen und J. Rapp, persönl. Mitteilung an A. Senning (1986).