

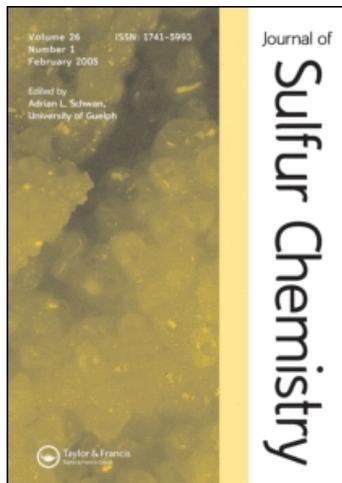
This article was downloaded by:

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>

Fortschritte Auf Dem Gebiet Anorganischer Dithio- Und Trithiocarbonate 1976-1991

Gerhard Gattow^a

^a Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz, Mainz, Deutschland

To cite this Article Gattow, Gerhard(1993) 'Fortschritte Auf Dem Gebiet Anorganischer Dithio- Und Trithiocarbonate 1976-1991', *Journal of Sulfur Chemistry*, 14: 1, 1 – 136

To link to this Article: DOI: 10.1080/01961779308055016

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/01961779308055016>

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.

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIET ANORGANISCHER DITHIO- UND TRITHIOCARBONATE 1976–1991

GERHARD GATTOW

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
Mainz, Joh.-Joach.-Becher-Weg 24, D-55128 Mainz, Deutschland*

(Received June 11, 1992)

Der vorliegende Artikel gibt eine Übersicht über die in den Jahren 1976–1991 erschienenen Arbeiten über anorganische Dithio- und Trithiocarbonate. Besprochen werden Dithioformiate, Dithiocarbamate, Perthiocarbamate, Dithiocarbimate, Cyandithiocarbimate, Dithiocarbazate, Dithiocarbonate, Xanthate, Peroxoxanthate, Trithiocarbonate, Perthiocarbonate, Thioxanthate, Dithioselenocarbonate, Selenoxanthate, Halogendithioformiate, Cyandithioformiate und Isothiocyanatodithioformiate. Behandelt werden Salze, Komplexe, die freien Säuren und teilweise Ester sowie ihre Reaktionen.

Advances in the Chemistry of Inorganic Dithio- and Trithiocarbonates 1976–1991

The available article presents a review on work about inorganic dithio- and trithiocarbonates published in the years 1976–1991. Covered are dithioformates, dithiocarbamates, perthiocarbamates, dithiocarbimates, cyanodithiocarbimates, dithiocarbazates, dithiocarbonates, xanthates, peroxoxanthates, trithiocarbonates, perthiocarbonates, thioxanthates, dithioselenocarbonates, selenoxanthates, halodithioformates, cyanodithioformates, and isothiocyanodithioformates. Salts, complexes, free acids, and (in part) esters as well as their reactions are discussed in detail.

Key words: Dithiocarbonates, trithiocarbonates

CONTENTS

1. EINLEITUNG	3
2. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG S_2C-H	3
2.1. <i>Dithioameisensäure</i>	3
2.2. <i>Dithioformiate</i>	4
3. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG S_2C-N	11
3.1. <i>Dithiocarbamidsäuren</i>	11
3.2. <i>Dithiocarbamate</i>	21
3.3. <i>Perthiocarbamate</i>	23
4. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG $S_2C=N$	27
4.1. <i>Dithiocarbimate</i>	27
4.2. <i>Cyandithiocarbimidsäure</i>	33
4.3. <i>Cyandithiocarbimate</i>	34
5. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG S_2C-N-N	37
5.1. <i>Dithiocarbazidsäuren</i>	37
5.2. <i>Dithiocarbazate</i>	43
6. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG S_2C-O	47
6.1. <i>Dithiokohlensäure</i>	47
6.2. <i>Dithiocarbonate</i>	50

6.3.	<i>Xanthogensäuren</i>	56
6.4.	<i>Xanthate</i>	57
6.5.	<i>Peroxoanthogensäure und Peroxoanthate</i>	92
7.	VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG S₂C–S	93
7.1.	<i>Trithiokohlensäure</i>	93
7.2.	<i>Trithiocarbonate</i>	97
7.3.	<i>Perthiokohlensäure</i>	101
7.4.	<i>Perthiocarbonate</i>	102
7.5.	<i>Thioxanthogensäuren</i>	105
7.6.	<i>Thioxanthate</i>	108
8.	VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG S₂C–Se	119
8.1.	<i>Dithioselenokohlensäure und Dithioselenocarbonate</i>	119
8.2.	<i>Selenoxanthate</i>	120
9.	VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG S₂C–X (X=HALOGEN, CN, NCS)	121
9.1.	<i>Halogendithioameisensäuren und Halogendithioformiate</i>	121
9.2.	<i>Cyandithioameisensäure und Cyandithioformiate</i>	122
9.3.	<i>Isothiocyanatodithioameisensäure und Isothiocyanatodithioformiate</i>	123
	LITERATURVERZEICHNIS	123
	SACHWORTREGISTER	137
	AUTORENREGISTER	140

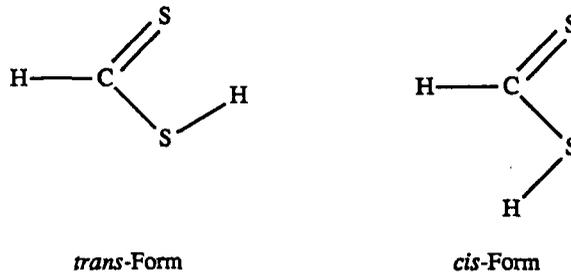
1. EINLEITUNG

Der vorliegende Artikel soll einen Überblick geben über die ab 1976 erschienenen Arbeiten über anorganische Dithio- und Trithiocarbonate. Er stellt die Fortsetzung einiger Abschnitte des Buchs "Carbon Sulfides and Their Inorganic and Complex Chemistry"¹ sowie einiger Kapitel von zwei Gmelin-Handbüchern^{2,3} dar, die die Literatur bis 1975 erfassen. Dabei kommt es zu unvermeidbaren Überschneidungen bei der Besprechung einiger Verbindungen mit den in den Übersichtsartikeln von Coucouvanis,⁴ "The Chemistry of the Dithioacid and 1,1-Dithiolate Complexes, 1968–1977" und von Yaneff,⁵ "Thiocarbonyl and Related Complexes of the Transition Metals" aufgeführten. Das von Scheithauer und Mayer⁶ verfaßte Buch "Thio- and Dithiocarboxylic Acids and Their Derivatives," das die Literatur bis Ende 1976 umfaßt, beschreibt die organischen Aspekte dieser Verbindungsklasse. In diesem Zusammenhang sei auch auf das 1989 erschienene Buch von Dunn und Rudorf,⁷ "Carbon Disulphide in Organic Chemistry" verwiesen.

2. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG S₂C–H

2.1. Dithioameisensäure

Die gasförmige monomere Dithioameisensäure H–CS–SH wurde durch Pyrolyse von Methantrithiol HC(SH)₃ bei 300 °C hergestellt und mittels Mikrowellenspektren (18–40 GHz) untersucht.⁸ Das Molekül hat planare Gestalt, wobei es in der *trans*- und *cis*-Form (bezogen auf die Stellung der H-Atome in der Molekel) vorliegt und die *trans*-Form die stabilere ist (Vorliegen einer intramolekularen Brücke S···H?):



Das Dipolmoment wurde zu 1,23 D für das *trans*- und 1,53 D für das *cis*-Konformere rechnerisch ermittelt.⁸ Rotations- und Deformationskonstanten wurden aus den Mikrowellenspektren berechnet.⁹ Da die Daten eine sichere Angabe über r_s und r_o für das *trans*-Konformere nicht erlauben, wurde eine iterative Struktur für H–CS–SH in der *trans*-Form ermittelt (Werte s. Tab. 1). Zur Optimierung der Geometrie wurden ab-initio-Abschätzungen nach traditioneller LCAO–MO–SCF–Methode für je zwei Modelle des *trans*- und des *cis*-Konformeren vorgenommen⁹ (Tab. 1).

Ab-initio-Berechnungen von H–CS–SH ergaben Energieminima für die *trans*- und die *cis*-Form, wobei das Rotamer in der *trans*-Form das stabilere ist.¹⁰ Das Dipolmoment wurde zu 1,44 D für *trans* und zu 2,99 D für *cis* berechnet. Mit ab-initio-SCF–MO–Methoden (Basissätze STO-3G und 3-21G) wurden die Torsionspotentiale, die Atomladungen im Molekül, Dipolmomente und Ionisierungspotentiale für die *trans*- und die *cis*-Form (und Übergänge) berechnet.¹¹

Die Struktur von H–CS–SH wurde für das *trans*- und das *cis*-Rotamere (und Übergänge) mit der Energiegradienten-Methode (Basissatz HF/3-21G*) optimiert;¹² Bindungslängen und Winkel s. Tab. 1. Die Dipolmomente berechnen sich zu 1,608 D (*trans*) und 2,343 D (*cis*) und die Rotationsbarrieren zu 48,0 kJ·mol⁻¹ (*trans*) und 39,6 kJ·mol⁻¹ (*cis*).

Ab-initio-Berechnungen mit verschiedenen Basissätzen ergaben, daß das *trans*-Konformere das stabilere ist¹³; Ionisierungsenergie 9,07 eV. Die mit Hilfe des Basissatzes (U)HF/6-31G* errechnete, optimierte Geometrie in der *trans*-Form ist Tab. 1 zu entnehmen.

2.2. Dithioformiate

Von den Dithioformiaten der Hauptgruppenelemente wurde im Zeitraum lediglich die Darstellung von Li[S₂C–H] in Tetrahydrofuran (keine Isolierung) durch Umsetzung von Li[(H₅C₂)₃BH] mit CS₂ beschrieben.¹⁴

Die Darstellung von Dithioformiaten der Nebengruppenelemente erfolgt vorwiegend durch Reaktion der entsprechenden Phosphin- und/oder Carbonyl-komplexierten Metallhydride oder Tetrahydroboranate mit Kohlenstoffdisulfid. Außerdem sind Darstellungen ausgehend von komplexierten Metallsalzen mit [S₂C–H]⁻-Ionen beschrieben. Die hergestellten Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Als speziellere Darstellungsmethoden von Dithioformiaten wurden auch Umsetzungen von Trialkylphosphoniodithioformiat-komplexierten (Mn,^{21,22,261}

TABELLE 1 Atomabstände und Winkel in der Dithioameisensäure

	Experimentell <i>trans</i> ⁹	Berechnet <i>trans</i> ⁹	<i>cis</i> ⁹	<i>trans</i> ¹²	<i>cis</i> ¹²	<i>trans</i> ¹³
C–S(1)	1,733 Å	1,744 Å	1,753 Å	1,732 Å	1,737 Å	1,736 Å
C–S(2)	1,625 Å	1,613 Å	1,610 Å	1,608 Å	1,606 Å	1,610 Å
C–H(2)	1,10 Å	1,081 Å	1,079 Å	1,077 Å	1,076 Å	1,080 Å
S(1)–H(1)	1,357 Å	1,334 Å	1,334 Å	1,326 Å	1,326 Å	1,327 Å
∠H(1)–S(1)–C	94,3°	96,5°	97,6°	97,5°	97,5°	97,6°
∠S(1)–C–S(2)	127,8°	127,8°	122,8°	128,6°	124,4°	128,8°
∠S(1)–C–H(2)	111,2°	111,3°	114,8°	120,8°	121,1°	110,3°

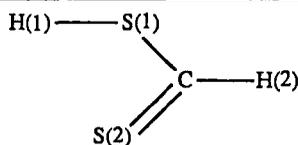


TABELLE 2 Hergestellte und charakterisierte Dithioformiate

[A = chemische Analyse, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektren, K = kernmagnetische Resonanzspektren, M = Massenspektren, T = thermisches Verhalten, X = Röntgendaten, triphos = 1,1,1-Tris[(diphenylphosphino)methyl]ethan $\text{H}_3\text{C}-\text{C}[(\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3]$, depe = 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, dpe = 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, np₃ = Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]amin $\text{N}[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$]

Verbindung	Farbe	Charakterisierung	Literatur
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	gelb	A, I, K	15, 16
(triphos)Cu[S ₂ C-H]	gelb	A, I, K	16, 17
(np ₃)Cu[S ₂ C-H]	gelb	A, I, K	16
$[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]\{\text{M}(\text{CO})_3[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]\}$ mit M = Cr, Mo, W	gelb	I, K	18
[K-{222}-Crypt]{M(CO) ₃ [S ₂ C-H]} mit M = Cr, Mo, W	gelb	I, K	18
$[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]\{(\text{dpe})\text{W}(\text{CO})_3[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]\}$	orange	A, I, K	19
$\text{W}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}][\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	rotbraun	A, I, K, M	20
$[(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{P}]_2\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	rot	A, I, K, X	21, 22
$[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]\{\text{Mn}_2(\text{CO})_6[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]\}$	rot	A, I, K, X	261
$(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{dpe})\text{Fe}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	rotbraun	A, I, K	23
$(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	rotbraun	A, I, K, M	14
$\{(\text{depe})\text{Fe}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]\}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	rotbraun	A, I, K, X	24, 25
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]_2$	rotorange	A, I, T	26
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{PH}]_4\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]_2$	gelb	A, I, T	26
$(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]_2$	braun	A, I, T	26
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]_2$	rot	A, I, T	26
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	gelb	A, I, K	27, 28
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{RuX}(\text{CO})[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$ mit X = Cl*, Br*, [O ₂ C-CF ₃]*	gelb	A, I, K	27, 28
$\{[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]\}[\text{PF}_6]$	purpur	I, K, X	29, 30, 32
$(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{E}]_2\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$ mit E = P, As, Sb und gemischt	rotbraun	A, I, K	31
$\text{OsCl}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	gelb	A, I, K	28
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]\text{Os}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	gelb	I, K	27, 28
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{OsX}(\text{CO})[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$ mit X = Cl*, Br*, [O ₂ C-CF ₃]*	gelb	A, I, K	27, 28
$\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	orange	A, I, K, T, X	33, 38
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{Os}_3\text{H}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	orange	A, I, K, T, X	33
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{Os}_3(\text{CO})_9[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	orange	K, X	38
(np ₃)Rh[S ₂ C-H]	rot	A, I, K	39
$(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\{[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]\text{Rh}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]\} \cdot \text{L}$ mit L = Cyclohexan	gelb	K, X	34
$(\text{EB}_{10}\text{H}_{10})\{[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]\text{Rh}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]\}$ mit E = Se, Te	gelb	I, K, X	35, 36
$\{(\text{EB}_{10}\text{H}_{10})\}[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]\text{Rh}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]_2$ mit E = Se, Te	rot	I, K, X	35, 36
$\text{IrH}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	gelb	I, K	27, 28
$\text{IrCl}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	gelb	I, K	27, 28
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{IrX}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$ mit X = Cl*, H	gelb	I, K	27, 28
$[(\text{H}_{11}\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{PtH}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$	gelborange	A, I, K, X	37

*Zwei isomere Formen

Fe^{24,25}) oder von Dithioameisensäureester- (Fe¹⁴) bzw. Kohlenstoffdisulfid-komplexierten (W¹⁹) Metallionen mit Na[BH₄], Li[(H₅C₂)₃BH] oder Na/Hg beschrieben. W₂[N(CH₃)₂]₆ reagiert mit Schwefel und Kohlenstoffdisulfid u.a. zu rotbraunem W[S₂C-H][S₂C-N(CH₃)₂].²⁰

Von einigen Dithioformiat-Komplexen wurden die Kristallstrukturen bestimmt; röntgenkristallographische Daten s. Tab. 3. In allen Fällen ist das [S₂C-H]⁻-Ion erwartungsgemäß planar und wirkt, an Metallionen gebunden, vorwiegend als ein zweizähniger Ligand. Die Abstände und Winkel in der [S₂C-H]-Gruppe von Oktaederkomplexen sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Im [(H₅C₂)₄N]{Mn₂(CO)₆[S₂C-H]}²⁶¹ verbindet die [S₂C-H]-Gruppe über ihre beiden S-Atome die zwei Mn-Atome (Mn-Mn = 2,674 Å) mit den Abständen Mn-S = 2,280–2,358 Å. Die Dimensionen innerhalb des [S₂C-H]⁻-Ions betragen C-S = 1,72 Å und ∠SCS = 107,0°.²⁶¹

Bei den Os-Komplexen³⁸ liegen Os₃-Dreieckscluster mit Os-Os-Bindungen (2,903, 2,909 und 2,978 Å) vor, wobei ein [S₂C-H]⁻-Ion zwei Os-Atome überbrückt. Innerhalb der [S₂C-H]-Gruppe betragen die Dimensionen:³⁸

$$\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}] \quad \text{C}-\text{S} = 1,71 \text{ und } 1,62 \text{ \AA}, \quad \angle\text{SCS} = 131,5^\circ.$$

$$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{Os}_3(\text{CO})_9[\text{S}_2\text{C}-\text{H}] \quad \text{C}-\text{S} = 1,66 \text{ und } 1,666 \text{ \AA}, \quad \angle\text{SCS} = 129,9^\circ.$$

Die Abstände im Komplex (C₂B₉H₁₁)[(H₅C₆)₃P]Rh[S₂C-H]·C₆H₁₂³⁴ betragen C-S = 1,650 und 1,653 Å, Rh-S = 2,352 und 2,356 Å, Rh-P = 2,374 Å. Abstände von Rh zur C₂B₉-Fläche des Carbaboran-Liganden C₂B₉H₁₁: Rh-C = 2,195 und 2,201 Å, Rh-B = 2,201, 2,204 und 2,205 Å.

Für die Rh-Komplexe, die Chalkogenoboran-Liganden enthalten, wurden folgende Dimensionen ermittelt:

$$(\text{SeB}_{10}\text{H}_{10})[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]\text{Rh}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]^{35} \quad \text{C}-\text{S} = 1,669 \text{ und } 1,650 \text{ \AA}, \quad \angle\text{SCS} = 114,4^\circ, \\ \text{Rh}-\text{S} = 2,328 \text{ und } 2,406 \text{ \AA}, \quad \angle\text{SRhS} = 72,20^\circ$$

$$\{(\text{TeB}_{10}\text{H}_{10})[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]\text{Rh}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]\}_2^{36} \quad \angle\text{SCS} = 107^\circ, \quad \angle\text{SRhS} = 73,0^\circ$$

Im Komplex [(H₁₁C₆)₃P]₂PtH[S₂C-H]³⁷ ist das Pt-Atom von zwei P-, einem S- und einem H-Atom verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei das [S₂C-H]⁻-Ion als einzähniger Ligand fungiert. Folgende Abstände und Winkel werden angegeben: C-S = 1,73 und 1,681 Å, Pt-S = 2,368 Å (und 3,749 Å), ∠SCS = 129,0°, ∠PPtP = 161,1°.

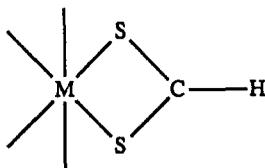
Kinetische Untersuchungen wurden durchgeführt: Austauschreaktion von {[(H₃C)₂P(C₆H₅)₂]₄Ru[S₂C-H]}[PF₆] mit P(OCH₃)₃, die zu {[(H₃C)₂P(C₆H₅)₂]₂Ru[P(OCH₃)₃]₂}[PF₆] führt.²⁹ Kinetik der Bildung von [(H₁₁C₆)₃P]₂PtH[S₂C-H] aus [(H₁₁C₆)₃P]₂PtH₂ und CS₂ bei 25 °C in Heptan, Benzol und Diethylether als Lösungsmittel.³⁷ Die Reaktion verläuft nach dem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung.

Die Umsetzung von orange gefärbtem [(H₃C)₂P(C₆H₅)₂]₅RuH[PF₆] mit CS₂ führt zu einem purpurfarbenen Dithioformiat-Komplex der formalen Zusammensetzung {[(H₃C)₂P(C₆H₅)₂]₄Ru[S₂C-H]}[PF₆].⁴⁰ Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß diese Verbindung jedoch eine Phosphoniumbetain-Gruppe enthält und als {[(H₃C)₂P(C₆H₅)₂]₅Ru[S₂C(H)-P(CH₃)₂(C₆H₅)]}[PF₆] zu formulieren ist.⁴⁰

TABELLE 3 Röntgenkristallographische Daten von Dithioformiaten
 [depe = 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan (H₅C₂)₂P—CH₂—CH₂—P(C₂H₅)₂]

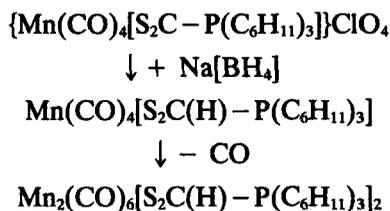
Verbindung	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Z	Raumgruppe	<i>d_x</i> [g·cm ⁻³]	Li
[(H ₅ C ₂) ₃ P] ₂ Mn(CO) ₂ [S ₂ C—H]	11,230	13,499	14,192	—	—	—	—	C2cb	1,31	
[(H ₅ C ₂) ₃ N]{}[Mn ₂ (CO) ₄ [S ₂ C—H]]	7,626	15,414	17,605	—	—	—	4	P22 ₁ 2 ₁	1,56	
{(depe) ₂ Fe[S ₂ C—H]}[B(C ₆ H ₅) ₄]	28,912	11,949	13,386	—	94,35	—	4	P2 ₁ a	1,245	
{(H ₅ C ₂) ₂ P(C ₂ H ₅) ₂ Ru[S ₂ C—H]}[PF ₆]	13,550	19,480	28,880	—	—	—	8	Pbca	1,52	
Os ₃ H(CO) ₁₀ [S ₂ C—H]	8,452	25,345	16,818	—	91,75	—	8	P2 ₁ /c	3,43	
[(H ₅ C ₂) ₂ P(C ₂ H ₅)][Os ₃ (CO) ₄ [S ₂ C—H]	8,375	12,960	15,106	64,50	70,22	79,20	2	P1	2,48	
(SeB ₁₀ H ₁₀){}[(H ₅ C ₂) ₃ PRh][S ₂ C—H]	12,874	13,847	14,612	—	94,16	—	4	P2 ₁ /n	1,63	
{(TeB ₁₀ H ₁₀){}[(H ₅ C ₂) ₃ PRh][S ₂ C—H]} ₂	19,833	12,734	23,317	—	103,55	—	4	C2/c	1,62	
(C ₂ B ₉ H ₁₁){}[(H ₅ C ₂) ₃ PRh][S ₂ C—H]·C ₂ H ₄	20,085	16,055	10,074	—	98,69	—	4	P2 ₁ /n	1,36	
[(H ₁₁ C ₉) ₃ P]PH[S ₂ C—H]	13,794	14,194	11,942	103,87	96,03	78,42	2	P1	1,23	

TABELLE 4 Abstände und Winkel innerhalb der [S₂C-H]-Gruppe in Oktaederkomplexen (Zusammensetzung s. Tabelle 3)



	M = Mn ²²	M = Fe ²⁵	M = Ru ³²
C—S	1,651 Å	1,69 Å	1,68 Å
C—H	1,25 Å	—	—
M—S	2,422 Å	2,312 Å	2,44 Å
∠SCS	115,9°	109,5°	114°
∠SCH	122,0°	—	—
∠MSC	86,7°	—	87°
∠SMS	70,6°	74,1°	—

Auch die Reaktion von Trialkyl(aryl)phosphoniodithioformiat-Liganden enthaltenden Metallkomplexen mit Na[BH₄] führt durch nukleophilen Angriff an das C-Atom zu dieser Verbindungsklasse; z.B.²¹



Die hergestellten und charakterisierten Komplexe, die die Phosphoniumbetain-Gruppe enthalten, sind in Tab. 5 zusammengestellt. Röntgenstrukturanalysen ergaben, daß das Metall M in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide von Liganden umgeben ist:

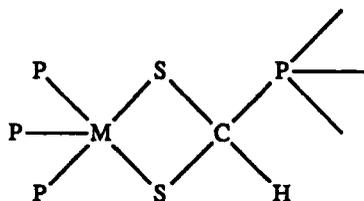


TABELLE 5 Hergestellte und charakterisiert Komplexe mit Trialkyl(aryl)phosphoniumdithioformiat-Liganden
 [A = chemische Analyse, K = kernmagnetische Resonanzspektren, X = Röntgendaten, dpe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (H₅C₆)₂P-CH₂-CH₂-P(C₆H₅)₂, triphos = 1,1,1-tris[(diphenylphosphino)methyl]ethan H₃C-C[
 P(C₆H₅)₂]₃]

Verbindung	Farbe	Charakterisierung	Liter
Mn(CO) ₄ [S ₂ C(H)-P(C ₆ H ₁₁) ₂]		A, K	21
Mn ₂ (CO) ₄ [S ₂ C(H)-P(C ₆ H ₁₇) ₂]		A, K, X	21
{(dpe)Fe[S ₂ C(H)-dpe]}[B(C ₆ H ₅) ₄ ·H ₂ CCl ₂	gelbgrün	A, X	41
{(triphos)Co[S ₂ C(H)-P(C ₆ H ₅) ₂]}[B(C ₆ H ₅) ₄]	orange	A	41, 42
{(dpe)Co[S ₂ C(H)-dpe]}[B(C ₆ H ₅) ₄]	orangerot	A	41
{(triphos)Ni[S ₂ C(H)-P(C ₆ H ₅) ₂]}[B(C ₆ H ₅) ₄]	orange	A, K	43
{(H ₅ C ₆) ₂ P(C ₆ H ₅) ₂ Ru[S ₂ C(H)-P(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)]}[PF ₆]	purpur	K, X	40
{(triphos)Rh[S ₂ C(H)-P(C ₆ H ₅) ₂]}[B(C ₆ H ₅) ₄] ₂	rot	A, K, X	44

Für die Gitterkonstanten und Abstände in den Molekülen liegen folgende Angaben vor (dpe und triphos s. Tab. 5):



monoklin mit $a = 23,445 \text{ \AA}$, $b = 17,837 \text{ \AA}$, $c = 16,230 \text{ \AA}$, $\beta = 90,32^\circ$,
 $Z = 4$, $\text{P2}_1/\text{n}$

Abstände $\text{Fe}-\text{S} = 2,219$ und $2,240 \text{ \AA}$, $\text{Fe}-\text{P} = 2,155$, $2,199$ und $2,222 \text{ \AA}$
Winkel $\text{SCS} = 100,7^\circ$, $\text{SFeS} = 78,4^\circ$



triklin mit $a = 11,28 \text{ \AA}$, $b = 11,76 \text{ \AA}$, $c = 15,79 \text{ \AA}$,

$\alpha = 99,9^\circ$, $\beta = 102,6^\circ$, $\gamma = 87,8^\circ$, $Z = 2$, P1 , $d_x = 1,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Abstände $\text{Ru}-\text{S} = 1,37 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{S} = 1,82$ und $1,83 \text{ \AA}$

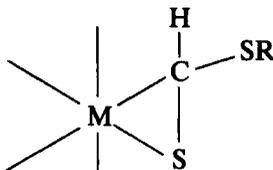


monoklin mit $a = 18,433 \text{ \AA}$, $b = 27,384 \text{ \AA}$, $c = 16,229 \text{ \AA}$, $\beta = 92,25^\circ$,
 $Z = 4$, $\text{P2}_1/\text{n}$, $d_x = 1,267 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Abstände $\text{Rh}-\text{S} = 2,226-2,313 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{S} = 2,300$ und $2,352 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{P} = 1,80 \text{ \AA}$
Winkel $\text{SRhS} = 75,1^\circ$, $\text{SCS} = 103,4^\circ$, $\text{RhSC} = 90^\circ$ und $90,9^\circ$, $\text{SCP} = 112,5^\circ$

Der dimere Mn-Komplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_6[\text{S}_2\text{C}(\text{H})-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2^{21}$ kristallisiert monoklin mit $a = 22,670 \text{ \AA}$, $b = 12,694 \text{ \AA}$, $c = 16,426 \text{ \AA}$, $\beta = 91,46^\circ$, $Z = 4$, $\text{P2}_1/\text{a}$, $d_x = 1,39 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Umsetzung von $[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]\{(\text{dpe})\text{W}(\text{CO})_3[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]\}$ mit Alkylbromiden RBr ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) führt zu zwei Isomeren von $(\text{dpe})\text{W}(\text{CO})_3[\text{S}-\text{C}(\text{H})-\text{SR}]$,¹⁹ die mit Infrarot- und Kernresonanzspektren charakterisiert wurden [$\text{dpe} = (\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. In dieser Verbindungsklasse wirkt der Dithioameisensäureester als Komplexligand und ist über ein S- und ein C-Atom an das W-Atom (oder andere Metallatome M) gebunden:

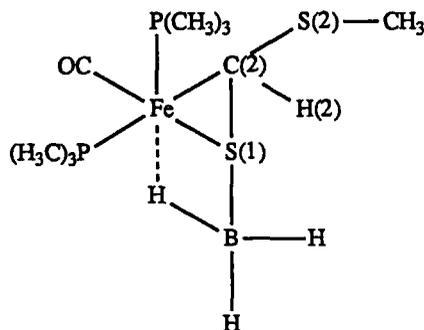


Rotes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}-\text{C}(\text{H})-\text{SR}]^{14}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 entsteht bei der Reaktion zwischen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und dem Ester $\text{H}-\text{CS}-\text{SR}$. $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ reagiert mit $\text{Li}[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$ zu dem rotbraunen Dithioformiat $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{S}-\text{C}(\text{H})-\text{S}]$,¹⁴ bei dem jedoch die $[\text{S}_2\text{C}-\text{H}]$ -Gruppe über ein S- und ein C-Atom an Fe gebunden ist. Beide Verbindungen wurden mit chemischen Analysen, Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektren charakterisiert.¹⁴ Von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{S}-\text{C}(\text{H})-\text{SR}]$ sind weitere Umsetzungen beschrieben.⁴⁵

Der Komplex $\{[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{S}-\text{C}-\text{SCH}_3]\}[\text{PF}_6]$ reagiert mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ zu gelbem $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{S}-\text{C}(\text{H})-\text{SCH}_3]$;⁴⁶ Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektren werden mitgeteilt.

Die Umsetzung des roten Oktaederkomplexes $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})\text{X}[\text{S}-\text{C}-\text{SCH}_3]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ führt zu gelbem $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})[(\text{H}_3\text{B})\text{S}-\text{C}(\text{H})-\text{SCH}_3]$.⁴⁷ Nach Zugabe von Trimethylphosphin und Pyridin bildet sich gelbes $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]_3\text{Fe}(\text{CO})[\text{S}-\text{C}(\text{H})-\text{SCH}_3]$.⁴⁷ Die Verbindungen wurden mit Infrarot- und Kernresonanzspektren charakterisiert.

Die Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})[(\text{H}_3\text{B})\text{S}-\text{C}(\text{H})-\text{SCH}_3]$ ergab folgende Atomanordnung mit Dimensionen (orthorhombisch mit $a = 15,946 \text{ \AA}$, $b = 13,444 \text{ \AA}$, $c = 8,232 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $\text{Pna}2_1$):⁴⁷



Abstände

$$\text{Fe}-\text{S}(1) = 2,220 \text{ \AA}$$

$$\text{Fe}-\text{C}(2) = 2,026 \text{ \AA}$$

$$\text{C}(2)-\text{S}(1) = 1,782 \text{ \AA}$$

$$\text{C}(2)-\text{S}(2) = 1,824 \text{ \AA}$$

$$\text{S}(1)-\text{B} = 1,945 \text{ \AA}$$

$$\text{C}(2)-\text{H}(2) = 0,87 \text{ \AA}$$

$$\text{Winkel } \text{C}(2)-\text{Fe}-\text{S}(1) = 49,4^\circ$$

$$\text{Fe}-\text{S}(1)-\text{B} = 69,7^\circ$$

3. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG $\text{S}_2\text{C}-\text{N}$

3.1. Dithiocarbaminsäuren

Von der unsubstituierten Dithiocarbaminsäure $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{SH}$, die auch als Dithiocarbaminsäure oder Aminodithioameisensäure bezeichnet wird, liegen keine neueren Untersuchungen vor.

Substituierte Dithiocarbaminsäuren $\text{R}_2\text{N}-\text{CS}-\text{SH}$ und $\text{R}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SH}$ mit $\text{R} =$ organischer Rest werden vorwiegend durch Umsetzung aus den Salzen mit Säuren in wäßrigem oder nichtwäßrigem Medium unter verschiedenen Bedingungen hergestellt. Die charakterisierten Säuren sind in Tab. 6 zusammengefaßt wiedergegeben.

Hellgelbe *N-Formyldithiocarbaminsäure* $\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SH}$ entsteht durch Reaktion einer Suspension des K-Salzes in Diethylether mit einer Lösung von HCl in Ether bei -15°C .⁴⁸ Sie schmilzt bei $66-67^\circ\text{C}$ und zersetzt sich beim Erwärmen auf $66-88^\circ\text{C}$ in $\text{H}-\text{CO}-\text{NH}_2$ und $\text{CS}_2(\text{g})$. Im festen Zustand liegt sie

TABELLE 6 Dargestellte und charakterisierte Dithiocarbamidsäuren* RR'N—CS—SH (A = chemische Analyse, E = Elektronenabsorptionsspektren, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektren, K = Kernresonanzspektren, M = Massenspektren, T = thermisches Verhalten, X = Röntgendaten)

RR'N—CS—SH R	R'	Farbe	Charakterisierung	Literatur
H—	H—CO—	hellgelb	A, E, I, K, M	48
H ₃ C—	H—CO—		K	49
H—	(H ₃ C) ₂ N—(CH ₂) ₂ —	farblos	I, X	50
H—	(H ₃ C) ₂ N—(CH ₂) ₃ —	farblos	I, X	51
H—	(H ₃ C) ₂ N—(CH ₂) ₂ —	farblos	I, X	52
H—	(H ₃ C) ₂ N—(CH ₂) ₃ —	farblos	I, X	52
NC—	NC—	farblos	A, E, I, K, M	53
H—	HO—	gelb	E, I, M	54
H—	H ₂ N—CS—	gelb	A, E, I, M	55
(H ₃ C) ₃ Si—	(H ₃ C) ₃ Si—	gelb	K	56
H ₂ N—C(CH ₃)=		orange	A, E, I, K, M, T, X	57, 58
(H ₂ N) ₂ C=		gelb	A, E, I, M, T, X	59, 60

*Weitere Verbindungen werden im Text erwähnt

in der unpolaren SH-Form vor, wie infrarotspektroskopisch bewiesen werden konnte; folgende charakteristische Schwingungen wurden registriert:

2473 cm ⁻¹ ν (SH)	988 cm ⁻¹ ν (C=S), ν (C—S)
1700 ν (C=O)	928 δ (CSH)
1214 ν (C=S)	

Im ¹³C-NMR-Spektrum der in Aceton-*d*₆ gelösten Substanz treten bei -73 °C Signale mit folgenden chemischen Verschiebungen auf: δ_c (CS—S) = 204,0 ppm und δ_c (CO) = 162,0 und 163,7 ppm. Das aufgespaltene Signal um 163 ppm deutet auf das Vorliegen von Rotationsisomeren in Lösung hin.

In Wasser gelöst zeigt die *N*-Formyldithiocarbamidsäure $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der CS—S-Gruppierung bei 267,5 und 331 nm sowie den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 428 nm. Über Salze bzw. Ester der Säure s.^{61,62} bzw.⁶³

Die Darstellung der *N*-Thioformyldithiocarbamidsäure H—CS—NH—CS—SH nach verschiedenen Verfahren gelang wegen Instabilität nicht.⁶³ Dagegen sind Salze^{64,65} und Ester⁶⁶ stabil und wurden charakterisiert. Die Umsetzung von *N*-Thioformyldithiocarbamaten in Dichlormethan mit Iod in Gegenwart von Pyridin

führt zum 1,2,4-Dithiazol-3-thion $\text{H}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}-\text{CS}-\text{S}-\text{S}$.⁶⁶

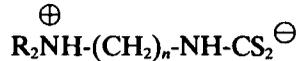
Die *N*-Methyl-*N*-formyldithiocarbamidsäure H—CO—N(CH₃)—CS—SH entsteht bei der Umsetzung einer Suspension des K-Salzes in Aceton mit HCl(g) bei -78 °C; sie konnte jedoch nicht isoliert werden.⁴⁹ Ihre Existenz bei -78 °C in Lösung wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bewiesen:

δ_H (H—CO) = 10,60 ppm	δ_c (CS—S) = 213,3 ppm
δ_H (CH ₃) = 3,35 ppm	δ_c (CO) = 163,0 ppm
δ_H (SH) = 3,89 ppm	δ_c (CH ₃) = 32,4 ppm.

Sie liegt in der unpolaren SH-Form vor. Im Gegensatz zur freien Säure sind Salze⁶⁷ und Ester⁶⁸ auch bei Zimmertemperatur stabil.

Die *N-Methyl-N-thioformylthiocarbaminsäure* H-CS-N(CH₃)-CS-SH konnte wegen Instabilität trotz Variation der Versuchsbedingungen nicht isoliert werden.⁶⁹ Salze^{69,70} und Ester⁷¹ dieser Säure sind beschrieben.

Die farblosen *N-Dialkylaminoalkyldithiocarbaminsäuren*⁵⁰⁻⁵² R₂N-(CH₂)_n-NH-CS-SH mit R = H₃C, H₅C₂ und n = 2, 3 liegen nach infrarotspektroskopischen Untersuchungen ($\nu(\text{NH}) = 3170 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{NH}) = 2600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CS}) = 1020$ und 955 cm^{-1}) in der Zwitterionenform vor:



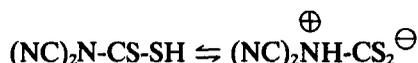
Der exakte Beweis wurde mittels Röntgenstrukturanalysen⁵⁰⁻⁵² erbracht; röntgenkristallographische Daten sowie Dimensionen des N-CS₂-Gerüsts dieser Säuren s. Tab. 7. Die Gruppierung N-CS₂ ist nahezu planar, der N-C-Abstand mit durchschnittlich 1,34 Å zeigt den partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung.

Die farblose *N-Dicyandithiocarbaminsäure*⁵³ (= Dicyanaminodithioameisensäure) (NC)₂N-CS-SH entsteht bei der Umsetzung einer Suspension des K-Salzes in Diethylether mit in Ether gelöstem HCl bei 0 °C. Sie schmilzt bei 112 °C und zersetzt sich bei 20 °C in wäßriger Lösung nach Zugabe von Säuren primär unter HCN-Abspaltung und Bildung von NH₄[S₂C-NH₂], das dann weiter zerfällt. Im Elektronenabsorptionsspektrum zeigt die in Ethanol gelöste Säure Absorptionen bei 208 nm ($\epsilon = 1,96 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 232 nm ($\epsilon = 6,26 \cdot 10^2$) und 259 nm ($\epsilon = 9,59 \cdot 10^2$).

TABELLE 7 Röntgenkristallographische Daten und ausgewählte intramolekulare Abstände und Winkel der in der Zwitterionenform vorliegenden Dithiocarbaminsäuren R₂N-(CH₂)_n-NH-CS-SH

	[⊕] R ₂ NH-(CH ₂) _n -NH-CS ₂ [⊖] R = CH ₃ , n = 2 ⁵⁰	R = CH ₃ , n = 3 ⁵¹	R = C ₂ H ₅ , n = 2 ⁵²	R = C ₂ H ₅ , n = 3 ⁵²
a	11,057 Å	6,9882 Å	11,916 Å	13,187 Å
b	11,866 Å	10,9995 Å	13,351 Å	11,558 Å
c	6,5885 Å	12,3087 Å	6,487 Å	7,370 Å
β	96,19°	—	96,80°	99,62°
γ	—	96,830°	—	—
Z	4	4	4	4
Raumgr.	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
d _x	1,269 g · cm ⁻³	1,261 g · cm ⁻³	1,246 g · cm ⁻³	1,237 g · cm ⁻³
C—S	1,682 Å	1,699 Å	1,685 Å	1,706 Å
	1,730 Å	1,727 Å	1,717 Å	1,712 Å
N—CS ₂	1,340 Å	1,338 Å	1,339 Å	1,345 Å
∠SCS	123,1°	122,4°	124,0°	123,5°
∠SCN	121,0°	121,2°	120,3°	119,0°
	115,9°	116,4°	115,6°	117,5°

Im Protonenresonanzspektrum der in Dimethylsulfoxid- d_6 gelösten Dicyandithiocarbaminsäure werden zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_H(\text{SH}) = 5,65$ ppm und $\delta_H(\text{NH}) = 4,63$ ppm registriert, was auf ein Gleichgewicht in Lösung hinweist:



Dieser Befund wird bestätigt durch die Infrarotspektren der festen und in Dimethylsulfoxid gelösten Säure:

fest	gelöst	
2610 cm^{-1}	2710 cm^{-1}	$\nu(\text{SH})$
2280	2280	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1670	1680	$\nu(\text{S-C}\cdots\text{N})$
1505	1510	$\nu_{as}(\text{C}\cdots\text{N})$
1415	1400	$\nu_s(\text{C}\cdots\text{N})$
1220	1230	$\nu(\text{C-N})$
1030	1010	$\nu(\text{C=S})$
900	905	$\delta(\text{CSH})$
784	720	$\nu(\text{C-S})$
718	695	$\nu(\text{C-S})$

Die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten⁵³ in Wasser läßt sich durch die Gleichung (20–30 °C) $\text{p}K_a = 1,15 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} - 3,15$ (T in K) beschreiben; für 20 °C beträgt sie $K_a = (1,69 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$. Die Temperaturfunktion der Dissoziationsarbeit (Änderung der Gibbs'schen Freien Enthalpie) wurde zu $\Delta G_D = 2,84 \cdot 10^{-3} - 6,09T$ bestimmt (in $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$, T in K). Standardwerte bei 20 °C: $\Delta G_D = 1,05 \pm 0,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_D = 2,84 \pm 0,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_D = 6,09 \pm 0,2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$. Über Salze und Ester der *N*-Dicyandithiocarbaminsäure s.^{72,73}

N-Hydroxydithiocarbaminsäure (= Hydroxylaminodithioameisensäure) HO-NH-CS-SH wurde durch Reaktion einer Suspension des Hydroxylammoniumsalzes in Dichlormethan mit HCl(g) bei -78 °C hergestellt.⁵⁴ Die gelbe Säure schmilzt bei Temperaturen > -30 °C zu einem roten Öl und kann auch bei tiefen Temperaturen explosionsartig zerfallen. In Wasser löst sie sich unter Zersetzung in Hydroxylamin und CS₂. Die Zersetzung erfolgt bei 22 °C formal nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, Halbwertszeit des Zerfalls einer 10⁻⁴ M Lösung $\tau_{1/2} = 2,90$ min.

Im Elektronenabsorptionsspektrum zeigt die in Wasser gelöste Säure zwei Absorptionen bei 257 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) und 280 nm ($n \rightarrow \sigma^*$), in Dichlormethan werden sie nach 265 und 280 nm verschoben. Im Infrarotspektrum treten folgende charakteristische Schwingungen auf:⁵⁴

2530 cm^{-1}	$\nu(\text{SH})$	993 cm^{-1}	$\nu(\text{N-O})$
1588	$\nu(\text{C}\cdots\text{N})$	909	$\nu(\text{C-S})$
1176	$\nu(\text{C=S})$		

Bei der in CS₂ gelösten Säure wird die $\nu(\text{SH})$ -Bande nicht registriert, sie liegt in Lösung in der Zwitterionenform $\text{HO}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{S}_2$ vor. Über Salze und Ester der *N*-Hydroxydithiocarbamidsäure s.^{74,75}

Gelbe *Trithioallophansäure* (= Thioformaminodithiocarbamidsäure) H₂N-CS-NH-CS-SH entsteht bei der Umsetzung einer Suspension des *K*-Salzes in Diethylether mit der stöchiometrischen Menge an in Ether gelöstem HCl bei -15 °C.⁵⁵ Sie zersetzt sich beim Erhitzen ab 65 °C in CS₂ und Thioharnstoff.

Die in Ethanol gelöste *Trithioallophansäure* weist im Elektronenabsorptionsspektrum drei Absorptionen auf: 208 nm ($\epsilon = 3,76 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 242 nm ($\epsilon = 3,85 \cdot 10^4$) und 287 nm ($\epsilon = 1,55 \cdot 10^4$). Charakteristische Absorptionen im Infrarotbereich mit Maxima bei⁵⁵

2690 cm ⁻¹	$\nu(\text{SH})$	945 cm ⁻¹	$\delta(\text{CSH})$
1630	$\delta(\text{NH})$	812	$\nu(\text{C-S})$
1510	$\nu(\text{CSNH})$	735	$\pi(\text{CSH})$
1015	$\nu(\text{C=S})$		

Das Infrarot- und ¹H-NMR-Spektrum ($\delta_{\text{H}}(\text{SH}) = 5,75 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{H}}(\text{NH}) = 2,1 \text{ ppm}$, 25 °C, Aceton-*d*₆ als Lösungsmittel) beweist, daß die Säure in der unpolaren SH-Form vorliegt.

Die Dissoziationskonstante der in Wasser gelösten *Trithioallophansäure* wurde bei 20 °C zu $K_a = (1,41 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$ bestimmt; Temperaturfunktion (20–30 °C) $\text{p}K_a = 5,58 \cdot 10^3 \cdot T - 17,185$ (T in K).⁵⁵ Über Salze bzw. Ester der Säure s.^{76,77} bzw.⁷⁸

Die gelbe *N-Bis(trimethylsilyl)dithiocarbamidsäure* [(H₃C)₃Si]₂N-CS-SH konnte durch Reaktion einer Lösung des Na-Salzes in Aceton mit HCl(g) bei -20 °C hergestellt, jedoch wegen Instabilität nicht isoliert werden.⁵⁶ Ihr Existenzbeweis wurde mit ¹³C-NMR-Spektren erbracht: $\delta_{\text{C}}(\text{CS-S}) = 209,1 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{C}}(\text{Si-CH}_3) = 0,30 \text{ ppm}$. Über Salze und Ester dieser Säure s.⁵⁶

N-Acetimidoyldithiocarbamidsäure H₂N-C(CH₃)=N-CS-SH wurde durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung des Acetamidinium-Salzes mit Salzsäure bei 0 °C hergestellt.⁵⁷ Die orange gefärbte Säure schmilzt bei 94 °C unter Zersetzung und reagiert, in Aceton gelöst, mit NH₃(g) zu hellgelbem [(H₂N)₂C-CH₃][S₂C-NH₂].

Die in Wasser gelöste *N-Acetimidoyldithiocarbamidsäure* zersetzt sich bei 20 °C nach einer Reaktion 1. Ordnung; mittlere Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls $\bar{k} = 3,57 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, Halbwertszeit der Zersetzung $\tau_{1/2} = 1,94 \cdot 10^4 \text{ s}$. In Methanol betragen die entsprechenden Werte bei 20 °C $k = 5,42 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $\tau_{1/2} = 1,28 \cdot 10^3 \text{ s}$.

Lösungen der Säure in Wasser zeigen Absorptionen bei 267 nm ($\epsilon = 1,18 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 338 nm ($\epsilon = 9,90 \cdot 10^3$) und 432 nm ($\epsilon = 8,0 \cdot 10^1$). Nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure tritt eine zusätzliche Absorption bei 208 nm auf, was auf eine Hydrochlorid-Bildung zurückgeführt wird.⁵⁷

Das Infrarotspektrum weist folgende charakteristische Banden auf:⁵⁷

1415 cm	}	$\nu(\text{S}_2\text{C-H})$	902 cm ⁻¹	}	$\nu_s(\text{CS}_2)$
1357			892		
1123	}	$\nu_{as}(\text{CS}_2)$	808		
1087					
1004					

Das Fehlen der $\nu(\text{SH})$ -Schwingung im Infrarotbereich und des $\delta_H(\text{SH})$ -Signals im Protonenresonanzspektrum zeigt, daß die Säure in der dipolaren Zwitterionenform $\text{H}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{CS}_2$ vorliegt. Der exakte Beweis wurde mittels Röntgenstrukturanalyse erbracht (monoklin mit $a = 9,502 \text{ \AA}$, $b = 11,585 \text{ \AA}$, $c = 10,765 \text{ \AA}$, $\beta = 92,19^\circ$, $Z = 8$, $P2_1/c$, $d_x = 1,505 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$):⁵⁸ die Moleküle liegen in zwei unterschiedlichen Konformationen vor. Sie sind annähernd planar und werden über verschiedene $\text{S}\cdots\text{H}-\text{N}$ -Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Die Abstände und Winkel im $\text{N}-\text{CS}_2$ -Teil der beiden Konformeren betragen $\text{C}-\text{S} = 1,675-1,679 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{N} = 1,407$ und $1,415 \text{ \AA}$, $\angle\text{SCS} = 124,1$ und $124,8^\circ$, $\angle\text{NCS} = 121,8$ und $121,5^\circ$ sowie $114,0$ und $113,8^\circ$.

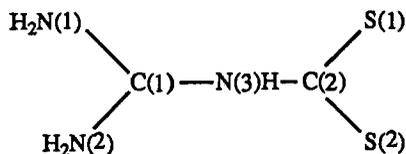
Über Salze und Ester der *N*-Acetimidoaldithiocarbaminsäure s.^{79,80} und ⁸¹.

Gelbe *Guanidinodithioameisensäure* (= *N*-Formamidinodithiocarbaminsäure) $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}-\text{CS}-\text{SH}$ wurde durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung des Guanidinium-Salzes mit konzentrierter Salzsäure bei 0°C erhalten.⁵⁹ Sie schmilzt bei $112-114^\circ\text{C}$ unter Zersetzung und zeigt in Wasser gelöst Absorptionen bei $254,6 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1,0\cdot 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang), $321,6 \text{ nm}$ ($\epsilon = 7,9\cdot 10^3$; $n \rightarrow \sigma^*$) und $413,6 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3,2\cdot 10^1$; $n \rightarrow \pi^*$).

Im ¹³C-NMR-Spektrum der in Dimethylsulfoxid-*d*₆ gelösten Säure werden zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_C(\text{CS}-\text{S}) = 216,9$ und $\delta_C((\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{N}) = 153,8 \text{ ppm}$ registriert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt kein Signal der SH-Protonen. Charakteristische Banden im Infrarotspektrum:⁵⁹

1600 cm ⁻¹	$\nu(\text{C}=\text{N})$, $\delta(=\text{NH}_2^+)$	1198 cm ⁻¹	$\nu_s(\text{NCN})$
1560	$\nu(\text{C}\cdots\text{N})$, $\delta(=\text{NH}_2^+)$	1015	$\nu_{as}(\text{CS}_2)$
1490	$\nu(\text{S}-\text{C}\cdots\text{N})$	940	$\nu_s(\text{CS}_2)$
1425	$\nu_{as}(\text{NCN})$		

Das Fehlen der $\nu(\text{SH})$ -Schwingung und des $\delta_H(\text{SH})$ -Signals deuten auf das Vorliegen in der Zwitterionenform $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CS}_2^\ominus$ hin, was auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte (monoklin mit $a = 4,204 \text{ \AA}$, $b = 10,422 \text{ \AA}$, $c = 12,491 \text{ \AA}$, $\beta = 93,9^\circ$, $Z = 4$, $P2_1$, $d_x = 1,645 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$):⁶⁰ Der asymmetrische Teil der Elementarzelle enthält zwei Moleküle in der Zwitterionenform mit unterschiedlicher Konformation. Die Moleküle besitzen delokalisierte Doppelbindungen und werden über $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Gemittelte Dimensionen aus beiden Molekülen:⁶⁰



Abstände		Winkel	
C(2)–S(1)	1,700 Å	S(1)–C(2)–S(2)	125,0°
C(2)–S(2)	1,660 Å	S(1)–C(2)–N(3)	122,5°
C(2)–N(3)	1,399 Å	S(2)–C(2)–N(3)	113,0°
N(3)–C(1)	1,360 Å	C(2)–N(3)–C(1)	132,1°
C(1)–N(1)	1,321 Å	N(3)–C(1)–N(1)	116,4°
C(1)–N(2)	1,305 Å	N(3)–C(1)–N(2)	123,2°
		N(1)–C(1)–N(2)	120,5°

Über Salze bzw. Ester der Guanidindithioameisensäure s.⁸² bzw.^{83,84}

Weitere substituierte Dithiocarbamidsäuren wurden aus den Salzen durch Zugabe von Säuren hergestellt: *N*-Acylidithiocarbamidsäuren⁸⁵ Ac–NH–CS–SH mit Ac = cyclisches Amid, 2-Ethoxybenzoyl, 3-Furyloyl und 5 Acyl- und *N*-Carbamoyldithiocarbamidsäuren mit heterocyclischen Ringen.⁸⁶ Die Darstellung der γ -Aryltrithioallophansäure⁸⁷ Ar–NH–CS–NH–CS–SH mit Ar = C₆H₅, C₆H₄–CH₃, C₆H₄–Cl, C₆H₄–Br gelang ausgehend vom Benzylester der entsprechenden Dithiocarbamidsäure.

Hinweise auf die Existenz der Ethylen-1,2-bis(dithiocarbamidsäure)⁸⁸ HS–CS–NH–(CH₂)₂–NH–CS–SH in Lösung gibt der Befund, daß sich im Elektronenabsorptionsspektrum die Absorptionen des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges des in Wasser gelösten Na- und K-Salzes bei 260 und 285 nm bei Säurezugabe (pH = 1) nach 240 und 271 nm verschieben.

Von Dialkyldithiocarbamidsäuren R₂N–CS–SH wurden die Dissoziationskonstanten *K*_a und die Geschwindigkeitskonstanten *k*₃ in einem Wasser/Dimethylformamid-Gemisch (1:1) bestimmt:⁸⁹

<i>R</i> =	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉
<i>K</i> _a	1,18 · 10 ⁻⁴	4,16 · 10 ⁻⁴	5,24 · 10 ⁻⁴	6,30 · 10 ⁻⁴
<i>k</i> ₃ [min ⁻¹]	11,2	21,4	15,6	15,9

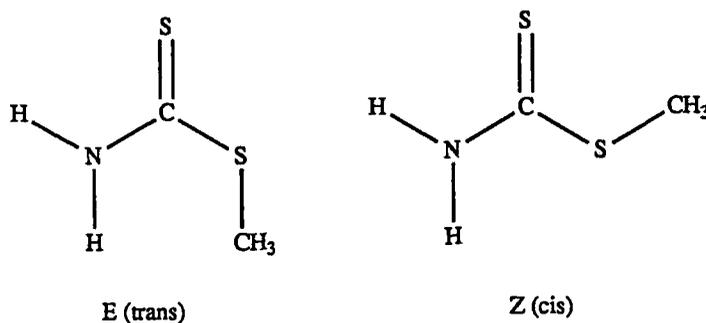
Folgende Dithiocarbamidsäuren wurden auf ihre γ -Strahlenschutzigenschaften untersucht:⁹⁰ R'–NH–(CH₂)_{*n*}–NR–CS–SH mit *R* = *R*' = H, *n* = 2–4 und mit *R* = *R*' = CH₃, *n* = 2–3, H₂N–CH₂–CH(OH)–CH₂–NH–CS–SH und H₂N–(CH₂)₂–NH–(CH₂)₂–NH–CS–SH.

Dithiocarbamidsäuren als Liganden in Fe-Komplexen wurden beschrieben:⁹¹ Dunkelbraunes Fe(R₂N–CS–SH)₃X₃ mit R₂N = 4-Methylpiperazyl und X = Cl, Br sowie dunkelgrünes Fe(R₂N–CS–SH)₃X₃ mit R₂N = 4-Phenylpiperazyl und X = Cl, Br. Nach infrarotspektroskopischen Untersuchungen liegen die Säureliganden in den Komplexen in der Zwitterionenform vor [1428–1485 cm⁻¹ ν (C \cdots N), 942–1031 cm⁻¹ ν_{as} (CS₂), 900–973 cm⁻¹ ν_s (CS₂)].

Auch über *S-Ester von Dithiocarbamidsäuren* liegen neuere Untersuchungen vor. Es soll jedoch nur auf Ester $R_2N-CS-SR'$ eingegangen werden, bei denen R und R' kleine organische Reste sind. Die π -Elektronenzustände von $H_2N-CS-SCH_3$ wurden interpretiert;⁹² die Substanz zeigt in Cyclohexan gelöst zwei Absorptionen mit Maxima bei 241 und 279 nm.

Von $H_2N-CS-SCH_3$ wurden eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt und Kraftkonstanten sowie Potentialenergieverteilungen berechnet.⁹³ Im Protonenresonanzspektrum zeigt die in $DCCl_3$ gelöste Substanz bezüglich der H_2N -Protonen zwei Signale bei 7,04 und 7,89 ppm, die bei 19 °C koaleszieren. Die thermodynamischen Aktivierungsparameter der Rotation um die H_2N-C -Bindung wurden für 20 °C zu $\Delta G^\ddagger = 13,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -13,0 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1}$ und $\Delta H^\ddagger = 9,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt.⁹³

Mittels Infrarot- und Raman-Spektren wurde $H_2N-CS-SCH_3$ erneut vermessen, eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt und Kraftkonstanten sowie Potentialenergieverteilungen berechnet.⁹⁴ Sowohl in Lösung als auch in der Schmelze liegen zwei Konformere (*E* und *Z*) vor, im festen Zustand nur das *E*-Konformere:



Die Banden in den Schwingungsspektren konnten bezüglich der Moden eindeutig zugeordnet werden.⁹⁴

3260 cm^{-1}	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	850 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{S})$
3160	$\nu_s(\text{NH}_2)$	725	$\tau(\text{NH}_2)$
2985	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	710	$\nu(\text{S}-\text{CH}_3)$
2910	$\nu_s(\text{CH}_3)$	628	$\nu(\text{C}-\text{S})$
1610	$\delta(\text{NH}_2)$	588	$\pi(\text{C}=\text{S})$
1420	$\delta_{as}(\text{NH}_2)$	429	$\delta(\text{NCS})$
1365	$\nu_s(\text{CN})$	316	$\delta(\text{SCS}), \omega(\text{NH}_2)$
1309	$\delta_s(\text{NH}_2)$	240	$\delta(\text{SCS})$
1220	$\zeta(\text{NH}_2)$	170	$\tau(\text{CH}_3)$
965	$\zeta(\text{CH}_3)$	136	$\tau(\text{CS})$

Mit Hilfe einer bei $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführten Röntgenstrukturanalyse wurden die Dimensionen des $N-CS_2$ -Teils des *S*-Methylesters der unsubstituierten Dithiocarbamidsäure in der *E*-Konformation ermittelt (monoklin mit $a = 20,561 \text{ \AA}$, $b = 5,473 \text{ \AA}$, $c = 9,985 \text{ \AA}$. $\beta = 114,26^\circ$, $Z = 8$, $C2/c$, $d_x = 1,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$):⁹⁴

Abstände C–S = 1,696 und 1,725 Å, C–N = 1,318 Å; Winkel SCS = 115,1°, NCS = 123,2 und 121,7°.

Der farblose Ester der unsubstituierten Dithiocarbaminsäure $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{SCF}_3$ entsteht beim Aufkondensieren von H_2S auf $\text{F}_3\text{C}-\text{SCN}$.⁵⁶⁴

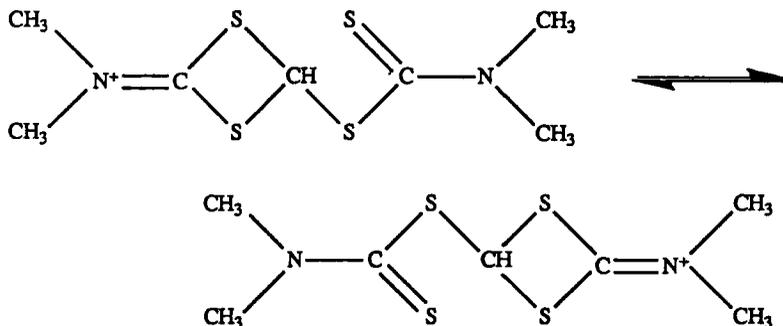
Der *S*-Methylester der monosubstituierten Dithiocarbaminsäure $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ wurde schwingungsspektroskopisch untersucht und eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt; Potentialenergieverteilungen und Kraftkonstanten werden mitgeteilt.⁹⁵ Im Protonenresonanzspektrum des in DCCl_3 gelösten Esters treten bei 10 °C zwei Signale für die $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ -Protonen auf (*cis*- und *trans*-Form), die bei 40 °C koaleszieren. Daraus folgt für die Gleichgewichtskonstante K und die Enthalpien bzw. Entropie bei 20 °C: $K = 3,071$ und $\Delta G^\circ = -0,653 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 1,972 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta S^\circ = 12,350 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1}$.⁹⁵

Vergleichende spektroskopische Untersuchungen der Ester $\text{RR}'\text{N}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ mit $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, mit $\text{R} = \text{H}$ und $\text{R}' = \text{CH}_3$ sowie mit $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ wurden durchgeführt;⁹⁶ vgl. auch.⁹⁷ Die Zersetzungskinetik von 9 *S*-Estern verschieden *N*-monosubstituierter Dithiocarbaminsäuren wurde untersucht, ihre Dissoziationskonstanten werden mitgeteilt.⁹⁸

Umsetzungen von Dithiocarbaminsäure-*S*-methylestern mit Chloramin $\text{H}_2\text{N}-\text{Cl}$ wurden durchgeführt.⁹⁹ Die Reaktion von $\text{H}_2\text{N}-\text{Cl}$ mit $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ führt zum Dimethylperthiocyanat (= 3,5-Bis(methylthio)-1,2,4-thiadiazol)

$\text{N}=\text{C}(\text{SCH}_3)-\text{N}=\text{C}(\text{SCH}_3)-\text{S}$, die mit $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ ergibt $\text{H}_3\text{CS}-\text{CS}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{NCH}_3)-\text{SCH}_3$.⁹⁹ Über Perthiocyanate⁶⁴² und Perthiocyansäure⁶⁴³ sowie über Ester dieser Säure⁶⁴⁴ liegen ausführliche Untersuchungen einschließlich einer Kristallstrukturbestimmung des Dimethylesters⁶⁴⁵ vor.

Über Ester der Dithiocarbaminsäure als Kation liegen Untersuchungen vor: Ausgehend von Tris(*N,N*-dimethyldithiocarbamato)methan wurde durch Cyclisierung das 4-(*N,N*-Dimethyldithiocarbamato)-2-dimethyliminio-1,3-dithietan-Kation hergestellt.¹¹⁹ Isoliert wurde gelbes $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{CS}_2-\text{CH}-\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$, von dem eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde (triklin mit $a = 9,616 \text{ \AA}$, $b = 10,568 \text{ \AA}$, $c = 15,176 \text{ \AA}$, $\alpha = 78,33^\circ$, $\beta = 80,36^\circ$, $\gamma = 87,89^\circ$, $Z = 2$, $\text{P}\bar{1}$, $d_x = 1,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Die Ringöffnung-Ringschluß-Tautomerie der in Acetonitril gelösten Verbindung wurde zwischen 25 und 80 °C mit Protonenresonanzspektren untersucht.¹¹⁹ Die Energiebarriere des Gleichgewichts ist klein und beträgt etwa $5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$:



Verschiedene Gold- und Kupfer-Komplexe, bei denen Dithiocarbamidsäure-S-methylester als Liganden fungieren, wurden dargestellt und charakterisiert:

Mit $L = (H_3C)_2N-CS-SCH_3$: $Au(L)Cl$, $Au(L)Br$ und $[(H_5C_6)_3P]Au(L)NO_3$.¹⁰⁰

Mit ${}^1L = H_3C-NH-CS-SCH_3$ und ${}^2L = H_5C_6-NH-CS-SCH_3$:

$[Cu({}^1L)_2X]_2$ mit $X = Cl, I$ ¹⁰¹ und $[Cu({}^2L)X]_\infty$ mit $X = Cl, I$.¹⁰¹

Der strukturelle Aufbau der Cu-Komplexe wurde durch Röntgenstrukturanalysen gesichert;¹⁰¹ röntgenkristallographische Daten und ausgewählte Abstände sind Tab. 8 zu entnehmen. In den dimeren Komplexen liegen zentrosymmetrische Moleküle vor, in denen zwei Cu-Atome über das S-Atom der Thiongruppe zweier Liganden verbunden sind. Halogenionen und weitere endständig gebundene Dithioester-Liganden vervollständigen eine verzerrt tetraedrische CS_3X -Koordinationsosphäre ($X = Cl, I$). Bei den polymeren Komplexen liegen nahezu lineare Tetraederketten $S_2CuX_2CuS_2$ vor ($X = Cl, I$).¹⁰¹

Thiuramsulfide können auch als Ester von Dithiocarbamidsäuren angesehen werden. Folgende neuere Untersuchungen liegen vor: Bis(thiocarbamoyl)sulfan¹⁰² $H_2N-CS-S-CS-NH_2$, Bis(*N*-methylthiocarbamoyl)sulfan¹⁰² $H_3C-NH-CS-S-CS-NH-CH_3$ und Bis(*N,N*-dimethylthiocarbamoyl)sulfan¹⁰³ $(H_3C)_2N-CS-S-CS-N(CH_3)_2$.

Von Thiuramsulfiden sind Cu-Komplexe bekannt:¹²⁰ rotes $CuX[R_2N-CS-S-CS-NR_2]$ mit $X = Cl, Br, I$ und $NR_2 = N(CH_3)_2, N(CH_2)_5$. Die Kristallstruktur von $CuI[(H_2C)_5N-CS-S-CS-N(CH_2)_5]$ wurde bestimmt (triklin mit *a*

TABELLE 8 Röntgenkristallographische Daten und ausgewählte Atomabstände in Cu-Komplexen, bei denen S-Methylester von Dithiocarbamidsäuren als Liganden fungieren¹⁰¹

	$[Cu(R-NH-CS-SCH_3)_2X]_y$			
	$R = H_3C$ $x = 2$ $X = I$ $y = 2$	$R = H_5C_6$ $x = 2$ $X = Cl$ $y = 2$	$R = H_3C$ $x = 1$ $X = Cl$ $y = \infty$	$R = H_5C_6$ $x = 1$ $X = I$ $y = \infty$
a	9,931 Å	9,223 Å	5,661 Å	16,46 Å
b	11,300 Å	10,024 Å	7,963 Å	5,580 Å
c	13,645 Å	12,725 Å	8,445 Å	12,49 Å
α	—	112,33°	97,67°	—
β	107,60°	108,00°	90,67°	93,63°
γ	—	93,81°	92,78°	—
Z	2	1	2	4
Raumgr.	P2 ₁ /n	P1	P1	P2 ₁ /a
d_x	1,97	1,53	1,94	2,17
	$g \cdot cm^{-3}$	$g \cdot cm^{-3}$	$g \cdot cm^{-3}$	$g \cdot cm^{-3}$
C—S	1,690 Å	1,701 Å	1,710 Å	1,705 Å
	1,735 Å	1,732 Å	1,734 Å	1,755 Å
C—N	1,311 Å	1,313 Å	1,301 Å	1,314 Å
Cu—X	2,591 Å	2,316 Å	2,394 Å	2,617 Å
Cu—S	2,766 Å	2,564 Å	2,766 Å	2,564 Å
	2,268 Å	2,304 Å	2,281 Å	2,266 Å
	2,281 Å	2,266 Å	2,268 Å	2,304 Å

= 11,822 Å, $b = 10,572$ Å, $c = 7,833$ Å, $\alpha = 95,62^\circ$, $\beta = 111,73^\circ$, $\gamma = 68,20^\circ$, $Z = 2$, $P\bar{1}$, $d_x = 1,89$ g·cm⁻³):¹²⁰ Es liegen dimere Einheiten vor, bei denen die Cu-Atome nahezu tetraedrisch von einem I-Atom, zwei S-Atomen aus dem einen Thiuramsulfid-Molekül und ein überbrückendes S-Atom aus dem anderen Thiuramsulfid koordiniert sind: Cu-Cu = 2,964 Å, Cu-I = 2,535 Å, Cu-S = 2,337–2,459 Å; Winkel SCuS = 103,68°. Die Abstände C-S(Thion) betragen 1,68–1,70 Å.

3.2. Dithiocarbamate

Im vorliegenden Bericht sollen nur unsubstituierte Dithiocarbamate $[\text{S}_2\text{C—NH}_2]^-$ behandelt werden. Über substituierte Dithiocarbamate $[\text{S}_2\text{C—NR}_2]^-$ liegen seit Mitte 1975 über 1200 Publikationen vor. Einige substituierte Dithiocarbamate sind jedoch in Kapitel 3.1. bei der Besprechung der Darstellung von Dithiocarbaminsäuren aus ihren Salzen zitiert. Dithiocarbamate werden auch, vorwiegend in der älteren Literatur, als Dithiocarbamate bezeichnet. Die charakterisierten Verbindungen sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Festes und in Wasser gelöstes $\text{M}[\text{S}_2\text{C—NH}_2]$ mit $\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$ wurden mit Hilfe von Infrarot- und Raman-Spektren untersucht. Eine Normalkoordinatenanalyse für das $[\text{S}_2\text{C—NH}_2]^-$ -Ion wurde durchgeführt und Potentialenergieverteilungen sowie Kraftkonstanten berechnet.¹⁰⁴ Die Schwingungsfrequenzen des isolierten $[\text{S}_2\text{C—NH}_2]^-$ -Ions wurden unter Verwendung einer Normalkoordinatenanalyse erneut berechnet, Kraftkonstanten werden mitgeteilt.¹⁰⁹

$\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C—NH}_2]$ reagiert mit dem Na-Salz der Chloressigsäure bzw. der 2-Brompropionsäure und anschließender Cyclisierung mit Salzsäure zu den

Rhodaninen S—CS—NH—CO—CH—R mit $\text{R} = \text{H}$ bzw. CH_3 (= 2-Thio-4-oxothiazolidin), die ausführlich charakterisiert wurden.⁶³⁹ Die Kristallstruktur von 5-Methylrhodanin (= 5-Methyl-2-thio-4-oxothiazolidin) wurde unter Verwendung röntgenographischer Einkristalldaten bei -25 °C bestimmt.⁶⁴⁰ Die o.g. Rhodanine lassen sich durch Umsetzung mit P_4S_{10} in die entsprechenden Thiorhodanine

TABELLE 9 Dargestellte und charakterisierte Dithiocarbamate

(A = chemische Analyse, E = Elektronenabsorptionsspektrum, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektrum, M = Massenspektrum, X = Röntgendaten)

Verbindung	Farbe	Charakterisierung	Literatur
$\text{K}[\text{S}_2\text{C—NH}_2]$	hellgelb	I	104
$[\text{H}_4\text{N}][\text{S}_2\text{C—NH}_2]$	hellgelb	I	104
$[\text{H}_3\text{N—OH}][\text{S}_2\text{C—NH}_2]$	gelb	A, E, I, M	74
$[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C—CH}_3][\text{S}_2\text{C—NH}_2]$	farblos	A, I	57
$\text{Hg}[\text{S}_2\text{C—NH}_2]_2$	farblos	I, M, X	105
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ti}[\text{S}_2\text{C—NH}_2]$	hellgrün	A, E, I, T	410
$\text{Mo}_2\text{O}_7\text{S}_2[\text{S}_2\text{C—NH}_2]_2 \cdot 2\text{H}_3\text{C—CN}$	gelbbraun	A, E, I, X	106
$\text{Co}[\text{S}_2\text{C—NH}_2]_3$	grün	X	107
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—NH}_2]_2$	grünschwartz	E	108

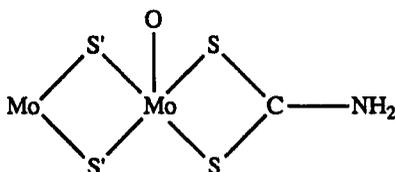
$\overline{\text{S—CS—NH—CS—CH—R}}$ mit $\text{R}=\text{H}$ bzw. CH_3 überführen.⁶⁴¹ Mit spektroskopischen Methoden konnte gezeigt werden, daß das 5-Methylthiorhodanin

wahrscheinlich in der tautomeren Thiolform $\overline{\text{S—CS—NH—C(—SH)=C—CH}_3}$ (= 5-Methyl-2-thio-4-mercapto-thiazolin-4, 5) vorliegt.⁶⁴¹

Das gelbe Hydroxylammoniumdithiocarbamat $[\text{H}_3\text{N—OH}][\text{S}_2\text{C—NH}_2]$ entsteht aus einer Suspension von $\text{H}_2\text{N—OH}$ in Dichlormethan, Zugabe von CS_2 und Einleiten von $\text{NH}_3(\text{g})$ bei 0°C .⁷⁴ In Wasser gelöst zeigt es im Elektronenabsorptionsspektrum zwei Absorptionen bei 248 nm ($\pi\rightarrow\pi^*$ -Übergang) und 282 nm ($n\rightarrow\sigma^*$). Charakteristische Infrarotbanden bei $\nu(\text{C}\cdots\text{N})$ 1560, $\nu(\text{N—O})$ 985, $\nu(\text{CS}_2)$ 851 und 606 cm^{-1} .

Die Kristallstruktur von $\text{Hg}[\text{S}_2\text{C—NH}_2]_2$ wurde bestimmt (orthorhombisch mit $a = 7,851\text{ \AA}$, $b = 17,565\text{ \AA}$, $c = 12,051\text{ \AA}$, $Z = 8$, Pbca , $d_x = 3,076\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).¹⁰⁵ Es liegt ein zweidimensionales Netzwerk vor (Blattstruktur). Das Anion wirkt sowohl als zweizähliger als auch als Brücken-Ligand. Jedes Hg-Atom ist von 4 S-Atomen aus 4 Anionen umgeben. Folgende Dimensionen wurden ermittelt: $\text{Hg—S} = 2,499, 2,508, 2,533, 2,629\text{ \AA}$ und $\chi_{\text{SCS}} = 119,2$ und $121,5^\circ$.¹⁰⁵

Das $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2[\text{S}_2\text{C—NH}_2]_2\cdot 2\text{H}_3\text{C—CN}$ wurde in Dimethylsulfoxid und Acetonitril als Lösungsmittel elektrochemisch untersucht.¹⁰⁶ Polarographie, cyclische Voltammetrie und potentialkontrollierte Elektrolyse. Von dieser Verbindung liegt auch eine Röntgenstrukturanalyse vor (orthorhombisch mit $a = 9,407\text{ \AA}$, $b = 20,877\text{ \AA}$, $c = 9,010\text{ \AA}$, $Z = 4$, Pnma , $d_x = 2,081\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).¹⁰⁶ Jedes Mo-Atom ist unter Ausbildung einer verzerrten quadratischen Pyramide von zwei S-Atomen aus einem $[\text{S}_2\text{C—NH}_2]$ -Liganden, einem O-Atom und zwei S^{2-} -Ionen umgeben. Zwei Mo-Koordinationspolyeder sind über die beiden S^{2-} -Ionen als Brückenliganden verknüpft; angenäherte Symmetrie des Moleküls C_{2v} . Folgende Dimensionen werden angegeben:¹⁰⁶



Abstände		Winkel	
Mo—S'	2,324 und 2,325 Å	S—Mo—S	71,0°
Mo—O	1,677 Å	Mo—S—C	87,9 und 88, 1°
Mo—S	2,460 und 2,461 Å	S—C—S	112,8°
C—S	1,718 und 1,711 Å	S—C—N	123,4 und 123,1°
C—N	1,287 Å		

Die Kristallstruktur von $\text{Co}[\text{S}_2\text{C—NH}_2]_3$ wurde erneut bestimmt (monoklin mit $a = 16,300\text{ \AA}$, $b = 10,056\text{ \AA}$, $c = 7,095\text{ \AA}$, $\beta = 101,00^\circ$, $Z = 4$, $\text{P}2_1/a$, $d_x = 1,96\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).¹⁰⁷ Es liegen isolierte Moleküle mit annähernd D_3 -Symmetrie vor.

Das Co-Atom ist von 6 S-Atomen aus drei $[\text{S}_2\text{C—NH}_2]$ -Liganden in Form eines dreiblättrigen Propellers umgeben. Innerhalb der Molekel betragen die mittleren Abstände und Winkel:¹⁰⁷

Co—S	2,265 und 2,285 Å	\sphericalangle Co—S—C	86,4 und 85,4°
C—S	1,692 und 1,712 Å	\sphericalangle S—Co—S	76,45°
C—N	1,321 Å	\sphericalangle S—C—N	124,4 und 123,9°
		\sphericalangle S—C—S	111,6°

Anhand von $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—NH}_2]_2$ wurden die elektronischen Eigenschaften des planaren Chromophors $[\text{NiS}_4]$ nach einer LCAO—MO—SCF-Methode untersucht, Übergangsenergien werden mitgeteilt.¹⁰⁸

Von in Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und 4-Methyldioxolon-2 gelöstem $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—NH}_2]_2$ wurden chronopotentiometrische Untersuchungen durchgeführt und die Kinetik sowie die Parameter des elektrochemischen Prozesses ermittelt.¹¹⁰

$[\text{S}_2\text{C—NH}_2]^-$ -Ionen wurden in einem Methanol/Wasser-Gemisch mit Hilfe einer Octadecylsilyl-Kieselgel reversed-Phasen-Säule unter Zusatz von Co^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen in der mobilen Phase chromatographisch bestimmt.¹¹¹

3.3 Perthiocarbamate

Bei den Perthiocarbamaten $[\text{S}_3\text{C—NR}_2]^-$ handelt es sich um Verbindungen, bei denen im Anion S—S-Bindungen vorliegen: $[\text{S—S—CS—NR}_2]^-$. Unsubstituierte Perthiocarbamate sowie freie Perthiocarbaminsäuren sind nicht bekannt.

Über diese Verbindungsklasse liegen nur wenige Untersuchungen vor. Vorwiegend Os-Komplexe wurden durch Umsetzung des entsprechenden Dithiocarbamats mit elementarem Schwefel in z.B. Dimethylformamid und Zugabe eines "zusätzlichen Anions" hergestellt und charakterisiert. Sie haben einen gemeinsamen strukturellen Aufbau: Je ein endständiges S-Atom der Gruppierung S—S—CS- aus zwei $\text{S}_3\text{C—NR}_2$ -Liganden nimmt eine überbrückende Position ein und verbindet zwei Os-Atome. Das zweite S-Atom (Gruppierung —CS—) ist an das jeweils andere Os-Atom gebunden. 6 S-Atome aus drei $\text{S}_2\text{C—NR}_2$ -Liganden ergänzen die verzerrt oktaedrische Koordination um jedes Os-Atom.

Folgende Verbindungen wurden hergestellt und röntgenographisch untersucht:



triklin mit $a = 13,595 \text{ Å}$, $b = 18,492 \text{ Å}$, $c = 13,320 \text{ Å}$, $\alpha = 98,68^\circ$, $\beta = 112,55^\circ$,

$\gamma = 94,02^\circ$, $Z = 2$, $\text{P}\bar{1}$.

Abstände: $\text{Os—S}(\text{—S}) = 2,27\text{—}2,29 \text{ Å}$, $\text{S—S} = 2,05\text{—}2,13 \text{ Å}$, $\text{C—S} = 1,58\text{—}1,82 \text{ Å}$,

$\text{C—N} = 1,30\text{—}1,37 \text{ Å}$.

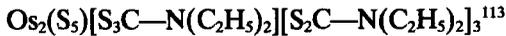
Winkel: $\text{SCS} = 119^\circ$ und 124° in der $\text{S}_3\text{C—N}$ -Gruppierung

$\text{SCS} = 109\text{—}112^\circ$ in der $\text{S}_2\text{C—N}$ -Gruppierung.



triklin mit $a = 6,294 \text{ \AA}$, $b = 15,820 \text{ \AA}$, $c = 21,065 \text{ \AA}$, $\alpha = 96,17^\circ$, $\beta = 93,76^\circ$,
 $\gamma = 91,10^\circ$, $Z = 2$, $\text{P}\bar{1}$, $d_x = 2,048 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Abstände: $\text{Os}-\text{S}(-\text{S}) = 2,272-2,367 \text{ \AA}$, $\text{S}-\text{S} = 2,141-2,166 \text{ \AA}$,
 $\text{C}-\text{S} = 1,70-1,75 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{N} = 1,32-1,34 \text{ \AA}$.



monoklin mit $a = 11,769 \text{ \AA}$, $b = 10,771 \text{ \AA}$, $c = 30,882 \text{ \AA}$,
 $\beta = 100,24^\circ$, $Z = 4$, $\text{P}2_1/c$, $d_x = 2,010 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Abstände: $\text{Os}-\text{S}(-\text{S}) = 2,27 \text{ \AA}$, $\text{S}-\text{S} = 2,16 \text{ \AA}$ im $\text{S}_3\text{C}-\text{N}$ -Gerüst,

$\text{S}-\text{S} = 2,06-2,16 \text{ \AA}$ im S_5 -Liganden, $\text{C}-\text{S} = 1,70-1,74 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{N} = 1,34-1,36 \text{ \AA}$.

Gelbes $[(\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}][\text{S}_3\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3]$ entsteht neben $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ bei der Austauschreaktion von $[(\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}][\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ mit $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3]_2$.¹¹⁴

Selenoperthiocarbamat $\{\text{Os}_2[\text{SeS}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}[\text{PF}_6]$ wurde durch Umsetzung des Dithiocarbamats mit rotem Selen (Se_8) hergestellt.¹¹⁵ Strukturell ist es analog den Os-Perthiocarbamaten (s. oben) aufgebaut, nur daß zwei Se-Atome aus zwei $\text{Se}-\text{S}-\text{CS}-\text{NR}_2$ -Liganden als Brückenatome zwischen zwei Os-Atomen fungieren. Die Os-Atome sind verzerrt oktaedrisch von 4 S- und zwei Se-Atomen umgeben. Folgende Dimensionen werden angegeben:¹¹⁵

triklin mit $a = 6,381 \text{ \AA}$, $b = 15,590 \text{ \AA}$, $c = 21,115 \text{ \AA}$, $\alpha = 96,87^\circ$, $\beta = 93,10^\circ$,

$\gamma = 91,43^\circ$, $Z = 2$, $\text{P}\bar{1}$, $d_x = 2,048 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Abstände: $\text{Os}-\text{Se} = 2,370-2,373 \text{ \AA}$, $\text{Os}-\text{S} = 2,371-2,438 \text{ \AA}$,

$\text{Se}-\text{S} = 2,25$ und $2,27 \text{ \AA}$

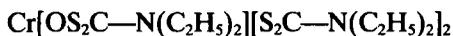
Abstände im $\text{SeS}_2\text{C}-\text{N}$ -Teil	im $\text{S}_2\text{C}-\text{N}$ -Teil
$\text{C}-\text{N} = 1,37-1,43 \text{ \AA}$	$\text{C}-\text{N} = 1,33-1,49 \text{ \AA}$

Winkel $\text{SCS} = 124-131^\circ$	$\text{SCS} = 108-115^\circ$
-------------------------------------	------------------------------

$\text{OsSeS} = 104-112^\circ$	—
--------------------------------	---

$\text{SeSC} = 100-105^\circ$	—
-------------------------------	---

Blaue Oxoperthiocarbamate $\text{Cr}[\text{OS}_2\text{C}-\text{NR}_2][\text{S}_2\text{C}-\text{NR}_2]_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 entstehen bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}-\text{NR}_2]$ mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in wäßrigem Medium;¹¹⁶ charakteristische Infrarotbanden bei 1009 cm^{-1} $\nu(\text{S}-\text{O})$ und 488 cm^{-1} $\nu(\text{Cr}-\text{O})$. Die Röntgenstrukturanalyse des Diethylderivats ergab, daß das Cr-Atom pseudooktaedrisch von 5 S- und einem O-Atom aus zwei "normalen" Dithiocarbamat- und einem Oxoperthiocarbamat-Liganden umgeben ist, wobei der $\text{S}-\text{O}$ -Abstand mit $1,26 \text{ \AA}$ unerwartet kurz ist. Folgende Dimensionen wurden ermittelt:¹¹⁶



monoklin mit $a = 17,939 \text{ \AA}$, $b = 8,316 \text{ \AA}$, $c = 16,195 \text{ \AA}$, $\beta = 96,65^\circ$, $Z = 4$,
 $P2_1/c$, $d_x = 1,419 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Abstände: $\text{Cr—O} = 2,01 \text{ \AA}$, $\text{Cr—S} = 2,406 \text{ \AA}$, $\text{S—O} = 1,26 \text{ \AA}$.

Die Reaktion von Ammoniumpyrrolidinodithiocarbamat mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Wasser führt zu blauem $\text{Cr}\{\text{OS}_2\text{C—N}(\text{CH}_2)_4\}[\text{S}_2\text{C—N}(\text{CH}_2)_4]_2$.¹¹⁷ Untersuchungen unter Verwendung der cyclischen und Differential-Pulsvoltammetrie in Methanol, Aceton, Acetonitril und Dichlormethan weisen auf die Existenz einer Cr(IV)-Verbindung in Lösung hin: $\{\text{Cr}\{\text{OS}_2\text{C—N}(\text{CH}_2)_4\}[\text{S}_2\text{C—N}(\text{CH}_2)_4]_2\}^+$.

Einige Ester der Perthiocarbaminsäure, die auch als Thiocarbamoylalkyl(aryl)-sulfane bezeichnet werden, sind bekannt. Ausführlich charakterisiert wurden die farblosen Methylderivate $\text{RR}'\text{N—CS—S—S—CH}_3$ mit $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, mit $\text{R} = \text{H}$ und $\text{R}' = \text{CH}_3$ sowie mit $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, die aus dem entsprechenden Dithiocarbamat durch Umsetzung mit dem Methylester der Methanthiosulfonsäure $\text{H}_3\text{C—SO}_2\text{SCH}_3$ hergestellt wurden.⁹⁷ Kernmagnetische Resonanzspektren zeigten, daß diese Verbindungen in Lösung in zwei konformereren Formen mit partieller Doppelbindung $\text{N}\cdots\text{C}$ vorliegen.

In Methanol als Lösungsmittel wurden die Reaktionen von Dimethyl- und Piperidinyldithiocarbamat mit $\text{Cl—S—C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2$, die zu $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N—CS—S—SC}_6\text{H}_4\text{—NO}_2$ und $(\text{H}_2\text{C})_5\text{N—CS—S—SC}_6\text{H}_4\text{—NO}_2$ führen, bei $20\text{--}30^\circ\text{C}$ kinetisch untersucht und die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.¹¹⁸

Eine charakteristische Eigenschaft der Dialkyldithiocarbamate ist ihre leichte Oxydierbarkeit (z.B. mit I_2) zu Tetraalkylthiuramdisulfiden, die auch als Bis(*N,N*-dialkylthiocarbamoyl)disulfane bezeichnet werden und die im weiteren Sinne als Ester der Perthiocarbaminsäure angesehen werden können:



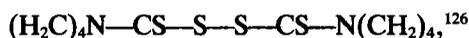
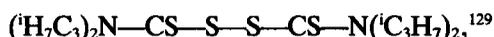
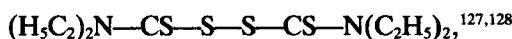
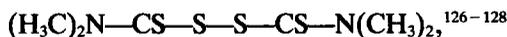
Als neue Darstellungsmethode wird die Umsetzung von $[\text{S}_2\text{C—N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^-$ mit CdS und CdSe (beide als *n*-Typ) unter photoelektrochemischen Bedingungen erwähnt.¹²¹

Von dieser Verbindungsklasse wurden erstmals blaßgelbes $[(\text{NC})_2\text{N—CS—S—}]_2$ ¹²² und $[\text{H—CO—NCH}_3\text{—CS—S—}]_2$ ¹²³ hergestellt und charakterisiert. Spektroskopische und vergleichende Untersuchungen wurden an $[\text{H}_2\text{N—CS—S—}]_2$ ¹⁰², $[\text{H}_3\text{C—NH—CS—S—}]_2$ ¹⁰² und $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N—CS—S—}]_2$ ¹⁰³ durchgeführt. In Methanol gelöstes $[\text{H}_3\text{C—NH—CS—S—}]_2$ zersetzt sich bei 20°C nach einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 26 \text{ min}$, mittlere Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls $\bar{k} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.¹⁰²

$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N—CS—S—}]_2$ wurde schwingungsspektroskopisch und mit Kernresonanzspektren untersucht und eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt, Kraftkonstanten und Potentialenergieverteilungen werden mitgeteilt.¹²⁴

Cyclisch-voltammetrische und coulometrische Messungen von in Acetonitril gelöstem $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N—CS—S—}]_2$ wurden durchgeführt und die Vorgänge mit einem ECE-Mechanismus erklärt.¹²⁵

Von folgenden Thiuramdisulfiden und -polysulfiden liegen Röntgenstrukturanalysen vor:



Tetraalkylthiuramdisulfide können auch als Komplexliganden fungieren; vgl. den 1978 erschienenen Übersichtsartikel.¹³¹ Thorium (IV)-nitrat reagiert in acetonischer Lösung mit Tetramethylthiuramdisulfid zu weißem $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{CS}-\text{S}-]_2$.¹³² Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung bei 130–155 °C unter Abspaltung von einem S-Atom und bei 230–310 °C unter Abgabe von einem CS_2 -Molekül. Es hinterbleibt ein (1:1)-Komplex von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und Tetramethylthioharnstoff.¹³²

Die Umsetzung von Quecksilber(II)-bromid und -iodid mit Tetraethylthiuramdisulfid führt zu gelbem $\text{HgX}_2 \cdot [(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{N}-\text{CS}-\text{S}-]_2$ mit $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$.¹³³ Röntgenstrukturanalysen^{134,135} zeigen das Vorliegen eines gemeinsamen Strukturelements: die Hg-Atome sind verzerrt tetraedrisch von zwei Br-bzw. I-Atomen und zwei S-Atomen umgeben. Folgende Dimensionen wurden ermittelt:



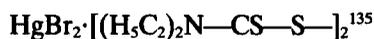
orthorhombisch mit $a = 13,101 \text{ \AA}$, $b = 13,999 \text{ \AA}$, $c = 22,742 \text{ \AA}$, $Z = 8$, Pbca ,

$$d_x = 2,391 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Abstände $\text{Hg}-\text{I} = 2,668 \text{ \AA}$, $\text{Hg}-\text{S} = 2,670$ und $2,737 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{S}(\text{Thion}) = 1,71 \text{ \AA}$,

$$\text{C}-\text{S} = 1,78 \text{ \AA}, \text{C}-\text{N} = 1,33 \text{ \AA}, \text{S}-\text{S} = 1,99 \text{ \AA}$$

Winkel $\text{IHgI} = 134,0^\circ$, $\text{SHgS} = 96,3^\circ$.



orthorhombisch mit $a = 13,050 \text{ \AA}$, $b = 13,593 \text{ \AA}$, $c = 22,373 \text{ \AA}$, $Z = 8$,

$$\text{Pbca}, d_x = 2,198 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

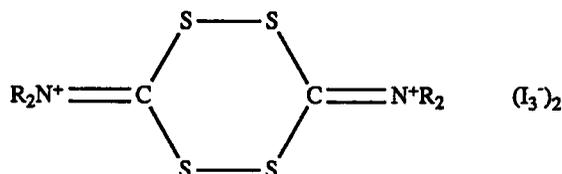
Abstände $\text{Hg}-\text{Br} = 2,504 \text{ \AA}$, $\text{Hg}-\text{S} = 2,66 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{S}(\text{Thion}) = 1,72 \text{ \AA}$,

$$\text{C}-\text{S} = 1,76 \text{ \AA}, \text{C}-\text{N} = 1,31 \text{ \AA}, \text{S}-\text{S} = 1,98 \text{ \AA}$$

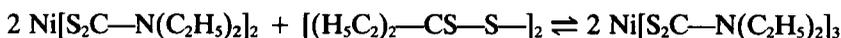
Winkel $\text{BrHgBr} = 134,9^\circ$, $\text{SHgS} = 98,5^\circ$.

Tetraalkylthiuramdisulfide $[\text{R}_2\text{N}-\text{CS}-\text{S}-]_2$ reagieren mit pulverförmigem Fe, Ni, Cr und Cu in organischen Lösungsmitteln zu den entsprechenden Dialkyldithiocarbamaten, wobei die Reaktivität mit der Größe des Alkylrestes R zunimmt.¹³⁶

Mit elementarem Iod in Chloroform entsteht braunvioletttes $[\text{R}_2\text{N}-\text{CS}-\text{S}-]_2 \cdot \text{I}_6$, das aufgrund spektroskopischer Untersuchungen wahrscheinlich wie folgt aufgebaut ist:¹³⁷



Die Umsetzungen von Tetraalkylthiuramdisulfiden mit CuCl_2 , $\text{Cu}[\text{BF}_4]_2$ und CoCl_2 wurden untersucht.¹³⁷ Die Umsetzung von $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ mit dem entsprechenden Thiuramdisulfid in Lösung führt zu dem Gleichgewicht:¹³⁸



Der Mechanismus des Vorganges wurde untersucht. Die Gleichgewichtskonstante hängt vom Lösungsmittel ab:¹³⁸ $k = 4,4 \cdot 10^{-3}$ in Toluol, $k = 1,3 \cdot 10^{-3}$ in Chloroform, $k = 8 \cdot 10^{-4}$ in Aceton und Methanol.

Die Umsetzung von CuBr mit Tetraalkylthiuramdisulfiden ergibt blauschwarze Dialkyldithiocarbamate der Zusammensetzung $\text{Cu}_n\text{Br}_n[\text{S}_2\text{C}-\text{NR}_2]_2$, bei denen n von der Größe des Alkylrestes R abhängt:¹³⁹ $n = 3$ für $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 5$ für $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 und $n = 7$ für $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$. Die Verbindungen enthalten Kupfer in den Oxydationsstufen $+I$ und $+III$. Anhand der Struktur von schwarzem $\text{Cu}_2\text{Br}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ wurde gezeigt, daß bei dieser Verbindung ein Verhältnis von $\text{Cu(II)}:\text{Cu(III)} = 1:1$ vorliegt.¹⁴⁰

Die Reaktion zwischen Dialkyldithiocarbamaten ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) $\text{FeX}[\text{S}_2\text{C}-\text{NR}_2]_2$ und Halogenen Y_2 führt zu schwarzen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{X}_2\text{Y}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{NR}_2]_2 \cdot [\text{R}_2\text{N}-\text{CS}-\text{S}-]_2$ mit Thiuramdisulfiden als Liganden.¹⁴¹ Hergestellt wurden Verbindungen mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und $\text{R}_2\text{N} = (\text{H}_3\text{C})_2\text{N}, (\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{N}, (\text{H}_7\text{C}_3)_2\text{N}$ und $(\text{H}_2\text{C})_3\text{N}$. Ihr thermisches Verhalten (Thermogravimetrie und Massenspektren) wurde untersucht.¹⁴²

4. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG $\text{S}_2\text{C}=\text{N}$

4.1. Dithiocarbimate

Freie Dithiocarbimidsäuren $\text{R}-\text{N}=\text{C}(\text{SH})_2$ sind, mit Ausnahme der Cyandithiocarbimidsäure (s. Kap. 4.2), nicht bekannt. Dithiocarbimate werden auch als Dithiocarbonimide oder Imindithiocarbonate bezeichnet. Die hergestellten und charakterisierten Dithiocarbimate sind in Tab. 10 zusammengestellt, röntgenkristallographische Daten s. Tab. 11.

TABELLE 10 Dargestellte und charakterisierte Dithiocarbamate*

[A = chemische Analyse, E = Elektronenabsorptionsspektrum, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektrum, K = kernmagnetisches Resonanzspektrum, M = Massenspektrum, T = thermisches Verhalten, X = Röntgendaten, triphos = $\text{H}_3\text{C}-\text{C}[\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, dpe = $(\text{H}_3\text{C}_6)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]

Verbindung	Farbe	Charakterisierung	Literatur
$\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CN}]$	blaußgelb	A, E, I, K, M, T	143, 144
$\text{Rb}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CN}]$	blaußgelb	A, E, I, K, M	143
$\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	farblos	X	145
$\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	farblos	X	145
$\text{Pb}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]$ mit $\text{R} = \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$	gelb	A, T	146
$(\pi-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$ $\text{R} = {}^n\text{C}_6\text{H}_5$	dunkelgelb fleischfarben	A, I, K	147
$(\text{PR}'_2)_2\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]$ mit $\text{R} = \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ etc. $\text{R}' = {}^n\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$		A, E, I	148
$[({}^n\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}]_2[\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]_2]$	dunkelgrün	A	174
$[({}^n\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}]_2[\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}(\text{CN})_2][\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]]$	dunkelrot	A	174
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{P}]_2[\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5]_2]$	gelbgrün	A, X	149
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{P}]_2[\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}]_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	gelbgrün	A, X	149
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNR})[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$		A, I	150
$\{(\text{triphos})\text{Rh}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]\}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$	dunkelviolett	I, K	151
$[({}^n\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}]_2[\text{Pd}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]_2]$ mit $\text{R} = {}^n\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$	gelb	A, E, I	152, 153
$(\text{dpe})_2\text{Pd}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-{}^n\text{C}_6\text{H}_5]$	weiß	A, E, I, K, M	153
$[({}^n\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}]_2[\text{Pd}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]_2]$		A, K	154
$[(\text{H}_3\text{C}_2)_3\text{P}]_2\text{Pd}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]$		A, I, K	155
$[(\text{H}_3\text{C}_2)_3\text{P}]_2\text{Pd}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]$	gelb	A, I, K, X	156
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Pd}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5]$	fahlgelb	A, I, K, X	157
$[({}^n\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}]_2[\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]_2]$ mit $\text{R} = {}^n\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$	gelb	A, E, I	152, 153
$(\text{dpe})_2\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-{}^n\text{C}_6\text{H}_5]$	weiß	A, E, I, K, M	153
$[({}^n\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}]_2[\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]_2]$		A, K	154
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]$	farblos	A, I, K, X	156
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]$ mit $\text{R} = \text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5, \text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH},$ $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}(\text{CH}_3)_3$	weiß	A	158

*Weitere Dithiocarbamate im Text erwähnt

Dithiocarbamate $[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]^{2-}$ werden allgemein nach folgenden Methoden hergestellt:

1. Deprotonierung von monosubstituierten Dithiocarbamaten $[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{R}]^-$ mit Alkyl(aryl)aminen, NH_3 oder NaOH .
2. Umsetzung von Komplexsalzen mit primären Aminen in Gegenwart von CS_2 .
3. Reaktion von Neutralkomplexen mit Isothiocyanaten SCNR im Überschuß.
4. Reaktion von gelösten Metallsalzen mit Dithiocarbamat-Ionen unter Bildung schwerlöslicher Dithiocarbamate.

TABELLE 11 Röntgenkristallographische Daten von Dithiocarbimaten

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Z	Raumgruppe	d_x [g·cm ⁻³]
K ₂ [S ₂ C=N—SO ₂ —C ₆ H ₅]·2H ₂ O	29,778	6,202	7,169	—	90,33	—	4	P2 ₁ /a	1,73
K ₂ [S ₂ C=N—SO ₂ —C ₆ H ₄ —Cl]·2H ₂ O	31,517	7,189	6,196	—	90,10	—	4	P2 ₁ /a	1,75
[(H ₅ C ₆) ₃ P] ₂ [Ni][S ₂ C=N—SO ₂ —C ₆ H ₅] ₂	19,081	9,106	17,630	—	113,42	—	2	P2 ₁ /a	1,42
[(H ₅ C ₆) ₃ P] ₂ [Ni][S ₂ C=N—SO ₂ —C ₆ H ₄ —Cl]·2H ₂ O	15,732	22,509	9,521	96,30	117,57	88,93	2	C1	1,46
[(H ₅ C ₆) ₃ P] ₂ [Pd][S ₂ C=N—CO—OC ₆ H ₅]	13,371	13,741	10,995	93,85	113,74	95,30	2	C1	1,442
[(H ₅ C ₆) ₃ P] ₂ [Pd][S ₂ C=N—CH ₂ —C ₆ H ₅]	14,657	11,417	14,801	—	—	—	4	Pna2 ₁	1,384
[(H ₅ C ₆) ₃ P] ₂ [Pt][S ₂ C=N—CH ₂ —C ₆ H ₅]	14,789	11,478	14,915	—	—	—	4	Pna2 ₁	1,61

Speziellere Methoden sind weiter unten aufgeführt.

Die Darstellung von Nitrodithiocarbimaten $[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{NO}_2]^{2-}$ gelang trotz weiter Variation der Versuchsbedingungen nicht.¹⁵⁹ So führt z.B. die Umsetzung von Nitramid $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$ mit CS_2 in Gegenwart von NaH oder KOH zur Zersetzung des Nitramids.

Die Umsetzung von *N*-Cyan Guanidin mit CS_2 und dem entsprechenden Hydroxid in Aceton ergibt *N*-Cyanformamidinodithiocarbimate (= *N*-Cyanuanyliminodithiocarbamat); hergestellt wurden $\text{M}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CN}]$ mit $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$.¹⁴³ Die Verbindungen weisen im Infrarotspektrum bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum (gelöst in Dimethylsulfoxid- d_6) folgende charakteristische Schwingungen bzw. δ_{C} -Signale auf:

$$\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2150 \text{ cm}^{-1} \quad \delta_{\text{C}}(\text{S}_2\text{C}) = 222,4 \text{ ppm}$$

$$\nu(\text{C}\cdots\text{N}) = 1470\text{--}1335 \text{ cm}^{-1} \quad \delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N}) = 165,1 \text{ ppm}$$

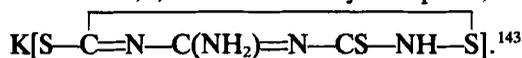
$$\nu(\text{C}-\text{N}) = 1335\text{--}1200 \text{ cm}^{-1} \quad \delta_{\text{C}}(\text{C}\equiv\text{N}) = 124,0 \text{ ppm}$$

$$\nu(\text{S}_2\text{C}) = 1025\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$$

Beim Ansäuern einer wäßrigen Lösung von $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CN}]$ mit Salzsäure entsteht nicht die freie Säure, sondern es findet Hydrolyse unter

Cyclisierung zu farblosem 4,6-Diamino-2-thio-1,3,5-triazin $\text{S}-\text{CS}-$

$\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{N}=\text{C}-\text{NH}_2$ statt.¹⁴³ Die Reaktion des Dithiocarbimats in Methanol führt nach Zugabe von Schwefel in der Hitze zu dem farblosen K-Salz von 3-Amino-2,4,6-triaza-7-thia-cyclohepta-1,3-dien-5-thion-1-thiol



In Methanol gelöstes $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CN}]$ geht beim Erhitzen in das

farblose K-Salz von 2-Amino-4,6-dimercapto-s-triazin $\text{K}[\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=$

$\text{N}-\text{C}(\text{SH})=\text{N}]\cdot\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ über, aus dem nach Zugabe von H_3Cl die Dimethyl-

verbindung $\text{H}_3\text{CS}-\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{C}(\text{SCH}_3)=\text{N}$ entsteht.¹⁴⁴

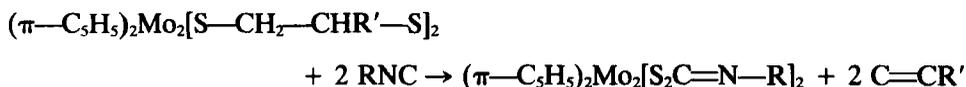
Von den Dithiocarbimaten $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{R} = \text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ wurden die Kristallstrukturen bestimmt; Gitterdimensionen s. Tab. 11. Innerhalb der $[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]$ -Liganden betragen die Abstände und Winkel:¹⁴⁵

	$\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
C—S	1,701 und 1,745 Å	1,704 und 1,734 Å
C—N	1,342 Å	1,354 Å
\sphericalangle SCS	119,4°	119,4°
\sphericalangle SCN	113,9 und 126,7°	114,4 und 126,1°

$\text{Pb}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, {}^n\text{C}_3\text{H}_7, {}^i\text{C}_3\text{H}_7, {}^n\text{C}_4\text{H}_9, {}^i\text{C}_4\text{H}_9$ etc. bilden sich bei der Umsetzung von PbO_2 mit CS_2 und dem entsprechenden Monoalkylamin

im Molverhältnis 1:3:3.¹⁴⁶ Beim Stehen oder Erhitzen wandeln sie sich in die entsprechenden Alkylisothiocyanate um.

Die Reaktion des Dithiolats $(\pi-C_5H_5)_2Mo_2[S-CH_2-CHR'-S]_2$ mit Isocyaniden in z.B. Tetrahydrofuran führt zu den entsprechenden Dithiocarbimaten.¹⁴⁷



Hergestellt wurden die Dithiocarbimate mit $R = CH_3, CH_2-C_6H_5, C_6H_{11}, ^mC_4H_9$. In den Verbindungen überbrücken zwei Dithiocarbimat-Liganden über ihre S-Atome zwei Mo-Atome. Umsetzungen dieser Dithiocarbimate mit Alkenen, Alkynen, Elektrophilen, Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurden untersucht.¹⁴⁷

Anhand der Ni(II)-Verbindungen wurde gezeigt, daß Dithiocarbimate bei der Umsetzung von $Ni[S_2C-NH-R]_2$ mit Trialkylaminen als Zwischenprodukte auftreten.^{160,161} Der Vorgang findet nach einem S_E1 -Mechanismus statt.

$[(H_5C_6)_4P]_2\{Ni[S_2C=N-R]_2\}$ mit $R = SO_2-C_6H_5$ und $SO_2-C_6H_4-Cl \cdot 2H_2O$ wurden aus wäßrigen Ni(II)-Salzlösungen mit $K_2[S_2C=N-R]^{145}$ unter Zugabe von $[(H_5C_6)_4P]Br$ hergestellt¹⁴⁹ und die Kristallstrukturen bestimmt; Gitterdimensionen s. Tab. 11. Die Ni-Atome sind planar von 4 S-Atomen aus zwei Dithiocarbimat-Liganden umgeben. Folgende Abstände und Winkel wurden ermittelt:¹⁴⁹



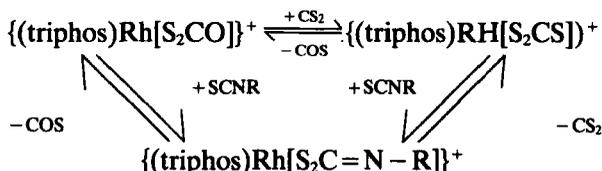
$\cdot 2H_2O$

Ni—S	2,191 und 2,208 Å	2,118 und 2,206 Å
C—S	1,70 und 1,72 Å	1,724 Å
C—N	1,32 Å	1,32 Å
\sphericalangle SNiS	78,6°	78,98°
\sphericalangle NiSC	85,2 und 86,1°	85,9 und 86,5°
\sphericalangle SCS	109,2°	108,3°
\sphericalangle SCN	121,5 und 129,3°	120,0 und 131,7°

Umsetzungen acetonischer Lösungen von $[(H_5C_6)_3P]_2NiX[S_2C-NH-R]$ mit $X = Cl, Br$ mit Trimethylamin bzw. Ammoniak oder von $[(^mH_9C_4)_3P]_2Ni(NO_2)[S_2C-NH-R]$ mit einer Base führen zu $[(H_5C_6)_3P]_2Ni[S_2C=N-R]$ bzw. zu $[(^mH_9C_4)_3P]_2Ni[S_2C=N-R]$; hergestellt wurden Verbindungen mit $R = CH_3, C_2H_5, ^iC_3H_7, ^iC_4H_9, C_6H_5, C_6H_4-Cl, C_6H_4-CH_3, C_6H_4-OCH_3$.¹⁴⁸ Die Dithiocarbimate liegen wahrscheinlich als dimere Einheiten vor; Ni ist planar-quadratisch koordiniert.

Die gemischten Isonitril-Dithiocarbimat-Komplexe $[(H_5C_6)_3P]_2Ru(CO)(CNR)[S_2C=N-R]$ mit $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ entstehen bei der Umsetzung von $[(H_5C_6)_3P]_3Ru(CO)_2$ oder $[(H_5C_6)_3P]_2Ru(CO)_2 (\pi-SCNR)$ mit einem Überschuß an Isonitril SCNR.¹⁵⁰ Ihre Reaktionen mit Methyljodid, Triphenylphosphin und Sauerstoff werden beschrieben.

Die reversiblen Metathesereaktionen mit Isothiocyanaten wurden in Dichlormethan untersucht (triphos = $\text{H}_3\text{C}-\text{C}[\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, Anion: $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$):¹⁵¹



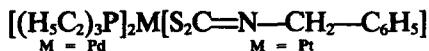
Die Reaktionen verlaufen über metallacyclische Zwischenstufen, die durch [2+2]-Cycloadditionen entstehen.

Pd(0)-Komplexe reagieren mit einem großen Überschuß an Isothiocyanat $\text{SCN}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ in Gegenwart von Triphenylphosphin zu fahlgelbem $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Pd}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5]$,¹⁵⁷ von dem eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde; Gitterdimensionen s. Tab. 11. Das Pd-Atom ist annähernd planar-quadratisch von zwei P-Atomen in *cis*-Stellung und zwei S-Atomen koordiniert. Folgende Atomabstände und Winkel wurden ermittelt:¹⁵⁷

Pd—P = 2,306 und 2,333 Å	∠ PPdS = 98,89°
Pd—S = 2,316 und 2,343 Å	∠ SPdS = 75,03°
C—S = 1,742 und 1,754 Å	
C—N = 1,282 Å.	

Anhand der Dithiocarbamate $(\text{dpe})\text{M}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]$ ($\text{dpe} = (\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) und $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{M}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]$ mit $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ wurden quantenmechanische CNDO/2-Berechnungen durchgeführt;¹⁵³ die Eigenwerte für HOMO und LUMO werden mitgeteilt.

Durch Umsetzung von $[(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{P}]_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit primären Aminen und CS_2 in Dichlormethan wurden die Dithiocarbamate $[(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{P}]_2\text{M}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]$ hergestellt.¹⁵⁶ Von den Verbindungen mit $\text{R} = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt; Gitterdimensionen s. Tab. 11. Das Pd- bzw. Pt-Atom ist nahezu planar-quadratisch von zwei P- und zwei S-Atomen umgeben. Folgende Atomabstände und Winkel wurden bestimmt:¹⁵⁶

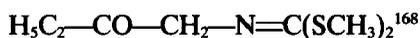
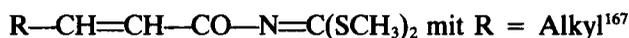
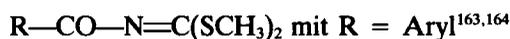


M—P	2,305 und 2,278 Å	2,276 und 2,264 Å
M—S	2,329 und 2,310 Å	2,341 und 2,327 Å
C—S	1,760 und 1,714 Å	1,843 und 1,629 Å
C—N	1,298 Å	1,292 Å
∠ PMP	99,7 und 95,1°	100,3 und 90,5°
∠ PMS	90,2 und 74,7°	94,5 und 74,7°
	164,3 und 169,5°	169,2 und 164,5°
∠ SCS	108,3°	109,2°
∠ SCN	125,2 und 126,6°	136,2 und 114,4°

$[(H_5C_6)_3P]_2Pt[S_2C=N-R]$ mit $R = CH_2-CO-OC_2H_5$, $CH_2-CO-OH$, $CH_2-C_6H_5$, $C(CH_3)_3$ bilden sich bei der Umsetzung von *cis*- $[(H_5C_6)_3P]_2PtCl_2$ mit einem primären Amin in Gegenwart von CS_2 .¹⁵⁸ Das Dithiocarbamat mit $R = CH_2-CO-OC_2H_5$ reagiert mit BF_3 zu farblosem $[(H_5C_6)_3P]_2Pt[S_2C-N(CH_2-CO-OC_2H_5)(BF_3)]$.

Für den planar-quadratischen Dithiocarbamat-Komplex $[R'_3P]_2Pt[S_2C=N-R]$ wurden bezüglich der P_2PtS_2 -Geometrie EHMO-SCCC-Berechnungen der elektronischen Struktur und chemischen Reaktivität durchgeführt, Ladungsverteilungen werden mitgeteilt.¹⁶²

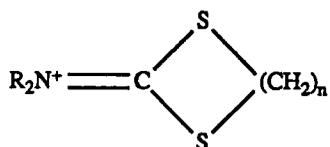
Darstellungen, Eigenschaften und z.T. Umsetzungen von Estern der Dithiocarbimidsäuren wurden beschrieben:



Die farblosen *N*-Hydroxylamindithiocarbimidsäureester (= Hydroxyiminodithiokohlensäureester) $HO-N=C(SR)_2$ entstehen direkt bei der Umsetzung von Hydroxylamin mit CS_2 und Alkylbromid in Gegenwart von Triethylamin.¹⁷⁰

Reaktionen der lithiierten Dithiocarbimidsäureestern $H_3C-N=C(SCH_3)(S-CH(C_6H_5)-Li)$ und $H_3C-N=C(SCH_3)(S-CH(C_6H_5)-Li)$ mit organischen Carbonylverbindungen wurden mitgeteilt.¹⁷¹

Über Ester von Dithiocarbimidsäuren als Kation liegen Untersuchungen vor:^{172,173} *N,N*-Dialkyl(aryl)-1,3-dithiacycloalkan-2-iminium-Kation



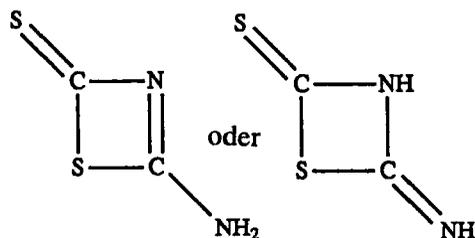
mit $n = 2$ und 3
 $R = \text{Alkyl, Aryl}$

4.2. Cyandithiocarbimidsäure

Die Cyandithiocarbimidsäure $NC-N=C(SH)_2$, auch als Cyanodithioimidokohlensäure oder Cyanamidodithiokohlensäure bezeichnet, entsteht bei der Umsetzung einer Suspension von $K_2[S_2C=N-CN]$ in Diethylether mit der stöchiome-

trischen Menge an in Ether gelöstem HCl(g) bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$.¹⁷⁶ Dabei fällt eine rote Substanz der Bruttozusammensetzung $\text{H}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$ an, die bei $172\text{ }^\circ\text{C}$ unter Zersetzung schmilzt. Sie löst sich in Aceton bei $20\text{ }^\circ\text{C}$, wobei nach etwa 2 h aus der Lösung eine gelbe, polymere Verbindung der Zusammensetzung $[\text{H}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2]_x$ ausfällt, die bei $198\text{ }^\circ\text{C}$ unter Zersetzung schmilzt.

Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektren ergaben, daß die rote, monomere Verbindung die Struktur eines 2-Thio-1,3-thiazets besitzt:¹⁷⁶



Die gelbe, polymere Verbindung läßt sich durch zwei tautomere Formen $[-\text{S}-\text{CS}-\text{N}=\text{C}(-\text{NH}_2)-]_x$ und/oder $[-\text{S}-\text{CS}-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-]_x$ beschreiben.¹⁷⁶

4.3. Cyandithiocarbimate

Cyandithiocarbimate $[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]^{2-}$ werden auch als Cyanodithioimidocarbonate, Cyanamidodithiocarbonate oder Cyanamidodithiocarbonate bezeichnet. Die hergestellten und charakterisierten Verbindungen sind Tab. 12 zu entnehmen.

Cyandithiocarbimate werden allgemein wie folgt hergestellt:

1. Reaktion von Cyanamid mit CS_2 in Gegenwart eines Hydroxids.
2. Reaktion von Calciumcyanamid mit CS_2 und einem löslichen Metallcarbonat.
3. Reaktion zwischen gelösten Metallsalzen und $[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]^{2-}$ -Ionen zu schwerlöslichen Cyandithiocarbimaten.

Durch Umsetzung von Cyanamid mit CS_2 in einer alkoholischen Lösung des entsprechenden Hydroxids wurden die Cyandithiocarbimate $\text{M}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]$ mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ gewonnen.¹⁷⁷ Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter CS_2 -Abgabe in das entsprechende Cyanamid.

Die Alkalimetallcyandithiocarbimate zeigen im Infrarotbereich folgende charakteristische Schwingungen:¹⁷⁷

$$\nu(\text{C}\equiv\text{N}) \quad 2140\text{--}2100 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C}=\text{N}) \quad 1340\text{--}1280 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C}-\text{N}) \quad 1050\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{S}_2\text{C}) \quad 980\text{--}920 \text{ cm}^{-1}$$

In den ^{13}C -NMR- bzw. ^{15}N -NMR-Spektren der in Dimethylsulfoxid- d_6 gelös-

TABELLE 12 Dargestellte und charakterisierte Cyandithiocarbimate

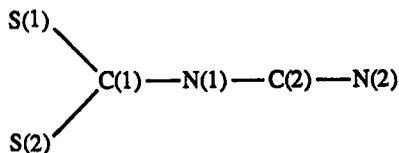
(A = chemische Analyse, E = Elektronenabsorptionsspektrum, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektrum, K = kernmagnetisches Resonanzspektrum, M = Massenspektrum, T = thermisches Verhalten, X = Röntgendaten)

Verbindung	Farbe	Charakterisierung	Lit.
$K_2[S_2C=N-CN] \cdot H_2O$	farblos	A, I, K, M, T, X	17
$M_3[S_2C=N-CN]$ mit M = Na, K, Rb, Cs	farblos	A, I, M, T	17
$Ba[S_2C=N-CN] \cdot 2H_2O$	farblos	A, I, M, T	17
$Tl_4[S_2C=N-CN]$	gelb	A, I, M, T	17
$[(H_3C)_2N](TcO)[S_2C=N-CN]_2$	rotgelb	A, E, I, K	17
$[(^1H_6C)_2N]_2[Ni][S_2C=N-CN]_2$	grün	A	17
$[(^1H_6C)_2N]_2[Ni][S_2C(CN)]_2[S_2C=N-CN]$	braun	A	17

ten K-Verbindung treten Signale δ_C (gegen TMS, intern) bzw. δ_N (gegen NO_3^- , extern) bei $\delta_C(\text{C}=\text{N}) = 228,2$ ppm, $\delta_C(\text{C}\equiv\text{N}) = 122,7$ ppm bzw. $\delta_N(\text{C}=\text{N}) = -182,0$ ppm $\delta_N(\text{C}\equiv\text{N}) = -186,3$ ppm auf.¹⁷⁸

Die Äquivalentleitfähigkeit des in Wasser gelösten $[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]^{2-}$ -Ions wurde zwischen 5 und 25 °C bestimmt (in $\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\Omega^{-1}$, T in K):¹⁷⁷ $\Lambda_0^T = 1,496\cdot T - 372,15$; Standardwert bei 20 °C $\Lambda_0 = 66,26$ $\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\Omega^{-1}$. Daraus wurden für 20 °C der formale Stokes'sche Radius zu $r_s = 2,47$ Å, der Radius des hydratisierten Ions zu $r_{\text{Hydr.}} = 3,88$ Å und der Grenzwert des Diffusionskoeffizienten zu $D_0 = 8,756\cdot 10^{-6}$ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ berechnet.¹⁷⁷

Von $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ist die Kristallstruktur bekannt (orthorhombisch mit $a = 10,336$ Å, $b = 7,862$ Å, $c = 9,882$ Å, $Z = 4$, Pnma, $d_x = 1,76$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$):¹⁷⁸ Jedes K^+ -Ion ist von einem O-, drei N- und vier S-Atomen mit den Abständen $\text{K}-\text{O} = 2,750$ Å, $\text{K}-\text{N} = 2,803-2,949$ Å und $\text{K}-\text{S} = 3,307-3,380$ Å in Form eines quadratischen Antiprismas umgeben. Im Anion ist die $\text{N}(1)-\text{C}(2)-\text{N}(2)$ -Gruppierung nahezu linear, was auf gleiche Ladungsverteilung innerhalb dieser Gruppierung hindeutet. Für das Anion wurden folgende Atomabstände und Winkel ermittelt:¹⁷⁸



Abstände		Winkel	
$\text{C}(1)-\text{S}(1)$	1,720 Å	$\text{S}(1)-\text{C}(1)-\text{S}(2)$	125,68°
$\text{C}(1)-\text{S}(2)$	1,727 Å	$\text{S}(1)-\text{C}(1)-\text{N}(1)$	123,44°
$\text{C}(1)-\text{N}(1)$	1,342 Å	$\text{S}(2)-\text{C}(1)-\text{N}(1)$	115,88°
$\text{N}(1)-\text{C}(2)$	1,305 Å	$\text{C}(1)-\text{N}(1)-\text{C}(2)$	120,9°
$\text{C}(2)-\text{N}(2)$	1,164 Å	$\text{N}(1)-\text{C}(2)-\text{N}(2)$	172,3°

Durch Umsetzung wäßriger Ba^{2+} - und Tl^+ -Salzlösungen mit $[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]^{2-}$ -Ionen wurden farbloses $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und gelbes $\text{Tl}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]$ hergestellt und charakterisiert.¹⁷⁷

Das rotgelbe $[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]\{\text{TcO}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]_2\}$ entsteht aus dem Tc(V)-Gluconat in ethanolischer Lösung durch Liganden-Austauschreaktion mit $[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]^{2-}$ -Ionen in Gegenwart von $[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]^+$ -Ionen.¹⁷⁹ Ebenfalls durch Liganden-Austauschreaktionen wurden grünes $[(^n\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}]_2\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]_2\}$ und braunes $[(^n\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}]_2\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2][\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]\}$ gewonnen, voltammetrische Daten werden mitgeteilt.¹⁷⁴

Die Darstellung von Estern der Cyandithiocarbimidsäure $(\text{RS})_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}$ erfolgt vorwiegend aus den Salzen durch Reaktion mit Alkylhalogeniden. Ausführlich charakterisiert wurde das farblose $(\text{H}_3\text{CS})_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}$.¹⁸⁰ Als neuere Methode zur Herstellung von Cyandithiocarbimidsäureestern ist die elektrochemische Spaltung von 3-Halogen-1,2,4-thiadiazolen in Acetonitril aufgeführt.¹⁸¹ Umsetzungen von $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]$ mit Furfurylhalogeniden und Nitrobenzylbromid zu den entsprechenden Estern wurden beschrieben.¹⁸²

Das elektrochemische Verhalten von unsymmetrischen Cyandithiocarbimidsäureestern $(RS)(H_3CS)C=N-CN$ mit $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, CH_2-C_6H_5$ etc. wurde in Dimethylformamid untersucht.¹⁸³ Von diesen unsymmetrischen, in Chloroform- d_1 gelösten Estern wurden zwischen -80 und 0 °C die E/Z-Isomerien mittels Protonenresonanzspektren untersucht und die freien Aktivierungsenthalpien der Isomerisierung bestimmt:¹⁸⁴ $\Delta G^\ddagger = 54,0-55,9$ kJ·mol⁻¹ bzw. $55,6-59,1$ kJ·mol⁻¹ je nach Auswertemethode.

Über Umsetzungen von $(H_3CS)_2C=N-CN$ mit Thiobisformamidinen wurde berichtet.¹⁸⁵

Auch Salze des Halbesters der Monoalkylcyandithiocarbimidsäure $[S-(RS)C=N-CN]^-$ sind bekannt und charakterisiert: farbloses $K[S-(H_3CS)C=N-CN]$ und gelbes $Tl[S-(H_3CS)C=N-CN]$.¹⁸⁰ Bei Versuchen, aus dem K-Salz in Wasser bei 0 °C bzw. in Diethylether bei -30 °C durch Umsetzung mit $HCl(g)$ die Monomethylcyandithiocarbimidsäure $(HS)(H_3CS)C=N-CN$ herzustellen, entstehen rote, plastisch-ölige Produkte, die nicht identifiziert werden konnten.¹⁸⁰ Die Gewinnung von Halbestersalzen der Cyandithiocarbimidsäure durch elektrochemische Spaltung von 3-Halogen-1,2,4-thiadiazolen in Acetonitril wurde beschrieben.¹⁸¹

Umsetzungen zwischen $K[S-(RS)C=N-CN]$ mit $R = CH_3, C_2H_5, CH_2-C_6H_5$ etc. und folgenden Verbindungen wurden untersucht:

Mit 1,3-Dichloraceton,¹⁸⁶

α -Chloracetamiden,¹⁸⁷

substituierten Benzylhalogeniden,¹⁸⁸

α -D-Glucopyranosylbromid, Hexenpyranos-2-ulosylchlorid und
Bis(brommethyl)chinoxalin,¹⁸⁹

Furfurylhalogeniden und Nitrobenzylbromid,¹⁸²

N-Chloramidin,¹⁹⁰

α -CH-aciden Halogenverbindungen, Chloramin und
 α -Halogen-carbonsäureaniliden,¹⁹¹

1,3-Dichlor-2-propanon,¹⁹²

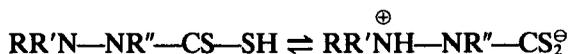
γ -Bromcrotonsäurederivaten.¹⁹³

5. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG S_2C-N-N

5.1. Dithiocarbazidsäuren

Dithiocarbazidsäuren werden auch als Hydrazindithiocarbonsäuren oder Hydrazinodithioameisensäuren bezeichnet. Sie werden aus den Salzen in wäßrigem

oder nichtwäßrigem Medium durch Zugabe von Säuren hergestellt und liegen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, in der dipolaren Zwitterionenform vor:¹



An Dithiocarbazidsäuren wurden nur wenige neuere Untersuchungen durchgeführt. Mit potentiometrischen und spektrophotometrischen Methoden wurden die Protonierungskonstanten K_1 folgender Säuren bei 25 °C bestimmt:¹⁹⁴

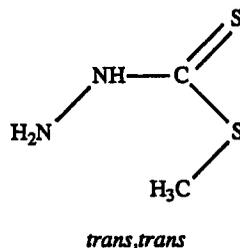
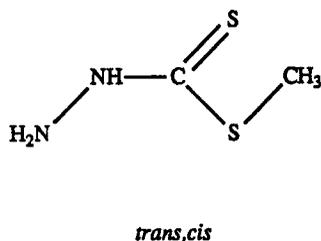
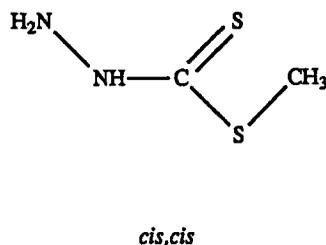
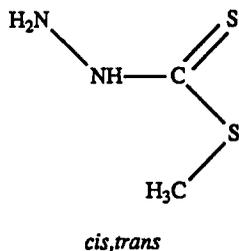
	log K_1 potentiometr.	log K_1 spektrophotometr.
R = H, R' = H, R'' = CH ₃	5,42	4,90
R = CH ₃ , R' = CH ₃ , R'' = H	4,73	4,56
R = CH ₃ , R' = C ₂ H ₅ , R'' = H	6,18	—

Infrarot-, Elektronenabsorptions- und Kernresonanzspektren werden mitgeteilt.¹⁹⁴

Versuche, aus dem 1,2-Hydrazin-bis(dithiocarboxylat) $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CS}_2]$ (s. Kap. 5.2.) die entsprechende Säure herzustellen, führten zu keinen eindeutigen Ergebnissen.¹⁹⁵ Bei Zugabe von Salzsäure bei 0 °C zu dem in Wasser gelösten Salz entsteht ein farbloser Niederschlag, der sich auch in der Kälte unter H₂S-Abspaltung zersetzt und nicht näher charakterisiert werden konnte.

Über Ester von Dithiocarbazidsäuren, die im allgemeinen aus den Salzen durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden hergestellt werden, liegen neuere Untersuchungen vor, wobei man sich vorwiegend mit dem *S*-Methylester befaßte.

Der *S*-Methylester der *unsubstituierten* Dithiocarbazidsäure tritt in vier konformerer Formen auf:



Von allen vier Konformeren wurden ab-initio-Berechnungen nach HF-LCAO-MO-SCF-Methoden durchgeführt. Die Energiedifferenz zwischen *trans*, *cis* und *cis*, *trans* beträgt $2,47 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die Energiebarriere zwischen *cis*, *trans* und *cis*, *cis* $7,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.¹⁹⁶ Mit ab-initio-Berechnungen nach LCAO-MO-Methoden (Basissätze STO-3G und 4-31G) wurden die Partialladungen und Dipolmomente des *cis*, *trans*- und des *trans*, *cis*-Konformeren ermittelt.¹⁹⁷ Mit den Basissätzen STO-3G, CNDO/2, INDO und EHT wurden Partialladungen und π -Bindungsordnungen sowie die Energiedifferenz zwischen den Konformeren *trans*, *cis* und *cis*, *trans* berechnet.¹⁹⁸

Experimentell wurde $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SCH}_3$, gelöst in DCCl_3 , CCl_4 und $\text{DMSO}-d_6$, in einem breiten Temperaturintervall infrarotspektroskopisch und mit Hilfe von Kernresonanzspektren untersucht.¹⁹⁹ In Lösung liegen sowohl das *trans*, *cis*-als auch das *cis*, *cis*-Konformere vor. Die Freie Aktivierungsenergie der Rotation um die C—N-Bindung beträgt $\Delta G^\ddagger = 16,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ in DCCl_3 (Koaleszenztemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$) bzw. $\Delta G^\ddagger = 18,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ in $\text{DMSO}-d_6$ (Koaleszenztemperatur $90 \text{ }^\circ\text{C}$).

Die Ionisierungsenergien des S-Methylesters wurden mittels He(I)-Photoelektronenspektren bestimmt; die erhaltenen Werte stimmen mit quantenmechanischen Rechnungen überein.²⁰⁰

Sowohl von der *cis*, *trans*-Form²⁰¹ als auch vom *trans*, *cis*-Konformeren²⁰² von $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ liegen Röntgenstrukturanalysen vor; röntgenkristallographische Daten sowie Atomabstände und -winkel s. Tab. 13. Das *trans*, *cis*-Kon-

TABELLE 13 Röntgenkristallographische Daten sowie ausgewählte Atomabstände und -winkel vom S-Methylester der unsubstituierten Dithiocarbazidsäure $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SCH}_3$

	<i>cis</i> , <i>trans</i> -Form ²⁰¹	<i>trans</i> , <i>cis</i> -Form ²⁰²
Temperatur	20 °C	– 120 °C
Kristallklasse	monoklin	triklin
a =	14,018 Å	4,181 Å
b =	5,518 Å	6,067 Å
c =	14,079 Å	11,395 Å
α =	—	90,90°
β =	98,4°	111,19°
γ =	—	92,85°
Z =	8	2
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P1
d_x =	1,51 g·cm ⁻³	1,51 g·cm ⁻³
Abstände		
C=S	1,679 Å	1,681 Å
C—SCH ₃	1,740 Å	1,745 Å
N—C	1,315 Å	1,324 Å
N—N	1,415 Å	1,396 Å
Winkel		
S—C—SCH ₃	116,2°	125,5°
N—C—S	124,9°	120,9°
N—C—SCH ₃	119,3°	113,6°
C—N—N	123,6°	121,2°

formere wurde durch Umkristallisation von *cis*, *trans* aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch (2:3) bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Das *trans*, *cis*-Konformere geht beim Erhitzen auf $>30\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder durch Umkristallisation aus Benzol bzw. Chloroform in die *cis*, *trans*-Form über.

Beide Konformeren von $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ unterscheiden sich schwingungsspektroskopisch in folgenden charakteristischen Bandenlagen:²⁰²

<i>cis</i> , <i>trans</i> -Form	<i>trans</i> , <i>cis</i> -Form	
1373 cm^{-1}	1365 cm^{-1}	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1155	1078	$\nu(\text{C}=\text{S})$
970	978	$\nu(\text{N}-\text{N})$
705	720	$\nu(\text{S}-\text{CH}_3)$
665	589	$\nu(\text{C}-\text{S})$
465	490	$\delta(\text{N}-\text{N}-\text{C})$

Versuche, *S,S'*-Diester der unsubstituierten 1,2-Hydrazin-bis(dithiocarbonsäure) z.B. durch Umsetzung von $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CS}_2]$ und $\text{K}_2[\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SCH}_3]$ mit Alkylhalogeniden oder von Hydrazin mit Chlordithioameisensäureestern herzustellen, führten zu negativen Ergebnissen.²⁰³ In allen Fällen ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) entstehen 2,5-Dialkylthio-1,3,4-

thiadiazole $\text{RS}-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{SR})-\text{S}$ neben wenig Bis(alkylthio)-ketazin $(\text{RS})_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{SR})_2$. Über die Mechanismen der Reaktionen wird diskutiert.²⁰³

Bei den *S*-Methylestern von *substituierten Dithiocarbazidsäuren* $\text{RR}'\text{N}-\text{NR}''-\text{CS}-\text{SCH}_3$ wurden für die Verbindungen mit $\text{R} = \text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{CH}_3$ sowie mit $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{R}'' = \text{H}$ ab-initio-Berechnungen nach LCAO-MO-Methoden (Basissätze STO-3G, CNDO/2, INDO und EHT) durchgeführt und die Energiedifferenz zwischen den *trans*, *cis*- und *cis*, *trans*-Konformeren, Partialladungen und π -Bindungsordnungen berechnet.¹⁹⁸

Die Ionisierungsenergien der Methylester mit $\text{R} = \text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{CH}_3$ und $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{R}'' = \text{H}$ und $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ und $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}'' = \text{H}$ wurden mittels He(I)-Photoelektronenspektren bestimmt.²⁰⁰ Sie stimmen mit quantenmechanischen Rechnungen gut überein.

Von den *S*-Methylestern $\text{RR}'\text{N}-\text{NR}''-\text{CS}-\text{SCH}_3$ mit $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{R}'' = \text{H}$,²⁰¹ $\text{R} = \text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{CH}_3$ ²⁰¹ sowie mit $\text{R} = \text{R}' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{R}'' = \text{H}$ ²⁰⁴ und $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ ²⁰⁵ wurden die Kristallstrukturen mit röntgenographischen Methoden bestimmt. Röntgenkristallographische Daten sowie ausgewählte Atomabstände und -winkel sind Tab. 14 zu entnehmen.

Der *S*-Methylester der 3,3-Bis(trimethylsilyl)-dithiocarbazidsäure $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ entsteht bei der Umsetzung des *S*-Methylesters der unsubstituierten Dithiocarbazidsäure mit Trimethylchlorsilan in Petrolether bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Gegenwart von Triethylamin.²⁰⁴ Der Ester reagiert nicht mit $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$, $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$, $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{MCl}_4$ oder MCl_5 mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$. Mit $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ ($\text{DMSO} = \text{Dimethylsulfoxid}$) entsteht der dunkelrote Diazenido-Zweikernkomplex $(\text{DMSO})_2\text{Mo}[\text{N}-\text{N}=\text{CS}-\text{SCH}_3]_2\text{MoOCl}_2$.²⁰⁴

TABELLE 14 Röntgenkristallographische Daten sowie ausgewählte Atomabstände und -winkel von *S*-Methylestern von substituierten Dithiocarbazidsäuren

	RR'N—NR''—CS—SCH ₃			
	R = CH ₃ ²⁰¹ R' = CH ₃ R'' = H	R = H ²⁰¹ R' = H R'' = CH ₃	R = Si(CH ₃) ₃ ²⁰⁴ R' = Si(CH ₃) ₃ R'' = H	R = C ₆ H ₅ ²⁰⁵ R' = H R'' = H
Kristallklasse	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
a =	8,487 Å	7,071 Å	32,36 Å	10,262 Å
b =	9,920 Å	9,815 Å	8,071 Å	5,939 Å
c =	10,611 Å	10,142 Å	11,576 Å	17,363 Å
β =	117,1°	114,0°	—	108,48°
Z =	4	4	8	4
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Pn2 ₁ a	P2 ₁ /c
d _x	1,25 g·cm ⁻³	1,42 g·cm ⁻³	1,17 g·cm ⁻³	1,31 g·cm ⁻³
<i>Abstände</i>				
C=S	1,670 Å	1,673 Å	1,680 Å	1,667 Å
C—SCH ₃	1,738 Å	1,764 Å	1,74 Å	1,747 Å
N—C	1,323 Å	1,325 Å	1,345 Å	1,323 Å
N—N	1,424 Å	1,412 Å	1,435 Å	1,396 Å
Konformation	<i>trans, cis</i>	<i>trans, cis</i>	<i>trans, cis</i>	<i>trans, cis</i>
<i>Winkel</i>				
S—C—SCH ₃	125,1°	124,5°	125,4°	126,3°
N—C=S	121,3°	122,4°	120,3°	120,7°
N—C—SCH ₃	113,4°	113,1°	114,3°	113,0°
C—N—N	119,6°	117,7°	120,7°	122,4°

Eine Röntgenstrukturanalyse liegt auch vom *S*-Benzylester der Dithiocarbazid-säure von 2-Formylpyridin-*N*-oxid vor.²⁰⁶



monoklin mit $a = 8,873 \text{ \AA}$, $b = 11,635 \text{ \AA}$, $c = 14,193 \text{ \AA}$,

$$\beta = 94,28^\circ, Z = 4, P2_1/a, d_x = 1,38 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Abstände: C=S	1,652 Å	Winkel: S=C—SCH ₂	126,3°
C—SCH ₂	1,740 Å	N—C=S	120,4°
N—C	1,347 Å	N—C—SCH ₂	113,3°
N—N	1,364 Å	N—N—C	121,1°

Die E/Z-Isomerie von *S*-Methylestern verschieden substituierter Dithiocarbazidsäuren RR'C=N—NH—CS—SCH₃ mit R ≠ R' = H, Alkyl, Aryl etc. wurde in Trichlormethan-d₁, Dimethylsulfoxid-d₆ und Methanol-d₄ mit Hilfe von Kernresonanzspektren (¹H, ¹³C, ¹⁵N) untersucht; chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten werden mitgeteilt.²⁰⁷

Es ist bekannt, daß Ester von Dithiocarbazidsäuren in zwei tautomeren Formen existieren können, z.B. der *S*-Methylester:¹



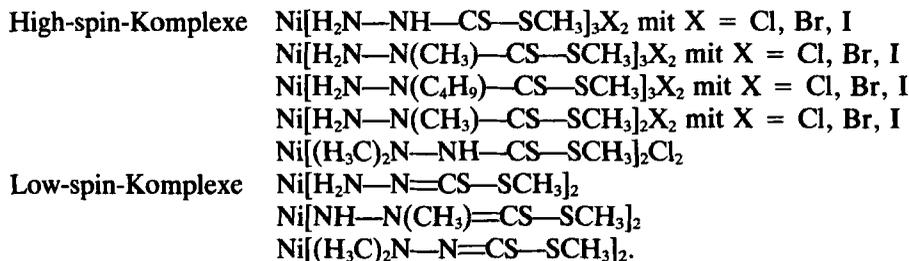
Aus diesem Grunde können die Ester neben Normalkomplexen unter Abspaltung von Protonen auch Komplexe verschiedenen Typs ausbilden. Bei unsubstituierten Dithiocarbazidsäure-*S*-Esteren ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) kann es sogar zur Ausbildung von gemischten Diazenido-Hydrazido-Komplexen kommen.

Dargestellt und charakterisiert wurden Komplexe mit folgenden Metallionen: Sn,^{208,209} Cu,^{206,210-216} Zn,^{211,215} Mo,²¹⁷⁻²¹⁹ V,²¹² Nb,²²⁰ Mn,^{215,221} Re,^{221,222} Fe,²¹² Ni,^{198,200,210-213,215,223-236} Co,^{210,237-239} Rh,²⁴⁰ Pd,^{211,241} Pt.^{205,211,242-244}

Von Komplexen mit folgenden Metallionen, die neutrale Dithiocarbazidsäure-*S*-Ester und/oder Estersalze als Liganden enthalten, liegen Röntgenstrukturanalysen vor:

Cu,^{206,216} Mo,²¹⁷⁻²¹⁹ Mn,²²¹ Re,²²¹ Ni,^{223-225,229,233,235,236} Co,²³⁷⁻²³⁹ Pd,²⁴¹ Pt.^{205,243}

Das thermische Verhalten (TG, DSC) nachstehender Ni(II)-Komplexe mit Dithiocarbazidsäure-*S*-methylestern als Liganden wurde ausführlich untersucht:²²⁷



Kürzlich wurden Halbestersalze der 1,2-Hydrazin-bis(dithiocarbonsäure) M₂[S₂C=N—NH—CS—SCH₃] mit M = Na, K, die auch als Salze des *S*-Methylesters der *N*-Dithiomethylen-dithiocarbazidsäure bezeichnet werden können, hergestellt.²⁴⁵ Die farblosen Salze entstehen bei der Umsetzung des *S*-Methylesters der unsubstituierten Dithiocarbazidsäure mit Kohlenstoffdisulfid und NaH bzw. KH in Tetrahydrofuran bei -15 °C. Sie schmelzen bei 60 °C unter Zersetzung. Lösungen von K₂[S₂C=N—NH—CS—SCH₃] in Methanol zersetzen sich nach einer Reaktion 1. Ordnung. Bei 20 °C wurden die mittlere Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung zu $\bar{k} = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und die Halbwertszeit des Zerfalls zu $\tau_{1/2} = 98,6 \text{ min}$ bestimmt.²⁴⁵

In den Spektren weisen die Halbestersalze der 1,2-Hydrazin-bis(dithiocarbonsäure) [S₂C=N—NH—CS—SCH₃]²⁻ folgende charakteristischen Bandenlagen auf:²⁴⁵

Infrarotspektrum	3200 cm ⁻¹ $\nu(\text{NH})$	745–730 cm ⁻¹ $\nu(\text{S—CH}_3)$
	1295–1280 $\nu(\text{S}_2\text{C=N})$	660 $\nu(\text{C—S})$
	990 $\nu(\text{C=S})$	605 $\nu_s(\text{S}_2\text{C=})$
	965 $\nu_{\text{as}}(\text{S}_2\text{C=})$	
UV/VIS-Spektrum (Methanol)	267 nm ($\epsilon = 8,80 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\pi \rightarrow \pi^*$)	
	295 nm ($\epsilon = 1,34 \cdot 10^4$; $n \rightarrow \sigma^*$)	
	335 nm ($\epsilon = 1,53 \cdot 10^4$; $n \rightarrow \pi^*$)	

In den ¹³C-NMR-Spektren der in DMSO-d₆ gelösten Halbestersalze treten Signale mit folgenden chemischen Verschiebungen (gegen TMS) auf:²⁴⁵ $\delta_{\text{C}}(\text{—CS—}) = 203,0\text{--}203,5 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}}(\text{S}_2\text{C=}) = 163,7\text{--}165,8 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{C}}(\text{SCH}_3) = 14,7\text{--}14,8 \text{ ppm}$.

5.2. Dithiocarbazate

Dithiocarbazate werden auch als Dithiocarbazinate, Hydrazindithioformiate oder Hydrazindithiocarboxylate bezeichnet. Ihre Darstellung erfolgt im allgemeinen nach folgenden Methoden:

1. Reaktion des entsprechenden Hydrazins mit einem Metallhydroxid und CS₂ in z.B. Dioxan bei tieferen Temperaturen,
2. Umsetzung eines gelösten Metallsalzes mit Dithiocarbazat-Ionen zu dem unlöslichen Metaldithiocarbazat.

Die hergestellten und charakterisierten Dithiocarbazate $[\text{S}_2\text{C—NR''—NR'R}]^-$ mit $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ und $\text{R} \neq \text{R}' \neq \text{R}'' \neq \text{H}$ sind in Tab. 15 zusammengestellt. Über Dithiocarbazate der Hauptgruppenelemente liegen wenig neuere Untersuchungen vor.

Hergestellt und eindeutig charakterisiert wurden 1,2-Hydrazin-bis(dithiocarboxylate) $[\text{S}_2\text{C—NH—NH—CS}_2]^{2-}$. Sie entstehen entweder in ethanolischer Lösung durch Reaktion des Ethoxids $\text{M}[\text{OC}_2\text{H}_5]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) mit Hydrazin und Kohlenstoffdisulfid bei $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ ²⁴⁶ oder durch Umsetzung von MOH ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) mit Hydrazin und CS₂ in wässriger Lösung bei $15 \text{ }^\circ\text{C}$.¹⁹⁵

$\text{K}_2[\text{S}_2\text{C—NH—NH—CS}_2]$ zersetzt sich in wässriger Lösung nach einer Reaktion 1. Ordnung; bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ betragen die mittlere Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls $\bar{k} = 5,26 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und die Halbwertszeit der Zersetzung $\tau_{1/2} = 22,0 \text{ min}$.¹⁹⁵

Im Infrarotspektrum weisen die 1,2-Hydrazin-bis(dithiocarboxylate) charakteristische Schwingungen bei $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2) = 1025\text{--}995 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{N—N}) = 950 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_s(\text{CS}_2) = 690\text{--}620 \text{ cm}^{-1}$ auf. In den Elektronenabsorptionsspektren der in Wasser gelösten Substanz treten Banden bei 253 nm ($\epsilon = 6,51 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang), $288,5 \text{ nm}$ ($1,86 \cdot 10^4$, $n \rightarrow \sigma^*$) und 363 nm ($2,47 \cdot 10^4$, $n \rightarrow \pi^*$) auf. Das ¹³C-NMR-Spektrum (Lösungsmittel DMSO-d₆) zeigt bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ein

TABELLE 15 Dargestellte und charakterisierte Dithiocarbazate*

(A = chemische Analyse, E = Elektronenabsorptionsspektrum, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektrum, K = kernmagnetisches Resonanzspektrum, M = Massenspektrum, T = thermisches Verhalten, X = Röntgendaten)

M	x	R''	R'	R	Farbe	Charakterisierung	Literatur
K	1	H	H	H	farblos	K	195
Na ₂	1	H	H	CS ₂	farblos	A, E, I, K, M	195
K ₂	1	H	H	CS ₂	farblos	A, E, I, K, M, X	195, 246, 248
Na ₃	1	H	—	CS ₂	gelblich	A, I, X	mit 4 H ₃ COH: 246
K ₃	1	H	—	CS ₂	gelb	A, I	mit 7 H ₂ O: 247
Sn	2	H	H	H		E, I	mit 1,5 H ₂ O: 246
		H	H	C ₆ H ₅		E, I	249
		H	CH ₃	CH ₃		E, I	249
Pb	2	H	H	H	gelb?	E, I	249
		H	H	C ₆ H ₅	gelb?	E, I	249
		H	CH ₃	CH ₃	gelb	E, I, K, T	194, 249
		CH ₃	H	H	weiß	E, I, K	194
Bi	3	CH ₃	H	H	orange	E, I, K, T	194
		H	CH ₃	CH ₃	gelb	E, I, K, T	194
Cu	2	CH ₃	H	H	braun	E, I, K, T	194
		H	CH ₃	CH ₃	grün	E, I, K, T	194
		H	CH ₃	C ₆ H ₅	braun	E, I, K, T	194
Ag	1	CH ₃	H	H	gelb	E, I, K, T	194
		H	CH ₃	CH ₃	weiß	E, I, K, T	194
Zn	2	H	H	H	weiß?	E, I	249
		H	H	C ₆ H ₅	weiß	A, E, I	249, 250
		H	CH ₃	CH ₃	weiß	E, I	249
Cd	2	H	H	H	weiß	E, I	249
		H	H	C ₆ H ₅	gelblich	A, E, I	249, 250
		H	CH ₃	CH ₃	weiß	E, I, K, T	194, 249
		CH ₃	H	H	weiß	E, I, K, T	194
Hg	2	H	H	H		E, I	249
		H	H	C ₆ H ₅	rotbraun	A, E, I	249, 250
		H	CH ₃	CH ₃		E, I	249
Y—Hg	1	H	H	C ₆ H ₅	rotbraun	A, E, I, M, T	mit Y = C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄ —OH: 251
		H	H	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂	rotbraun	A, E, I, M, T	mit Y = C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄ —OH: 251
VO	2	H	H	C ₆ H ₅	grau	A, E, I	250
Cr	3	H	H	H		E, I	249
		H	H	C ₆ H ₅	blau	A, E, I	249, 250
		H	CH ₃	CH ₃		E, I	249
Fe	3	H	H	H		E, I	249
		H	H	C ₆ H ₅	schwarz	A, E, I	249, 250
		H	CH ₃	CH ₃		E, I	249
Co	2	H	H	C ₆ H ₅	d'grün	A, E, I	250, 252
		3	H	H	braun	A, E, I	250
Ni	2	H	H	H		I	mit 1 H ₂ O: 253
		H	H	CH ₃	rot	E, I, K, T	194, 249
		H	CH ₃	CH ₃	grün	E, I, K, T	194, 249
		H	CH ₃	C ₆ H ₅	grün	A, E, I, K, T	194
		H	H	C ₆ H ₅	beige	A, E, I	249, 250
					schwarz	A, E, I	mit 4 (H ₅ C ₂) ₃ P: 255
					braun	A, E, I	mit 2 (H ₅ C ₂) ₂ P—CH ₂ —P(C ₆ H ₅) ₂ : 255

*Weitere Dithiocarbazate im Text erwähnt

TABELLE 15 (Fortsetzung)*

$M[S_2C-NR''-NR'R]_x$				Farbe	Charakterisierung	Literatur
M	x	R''	R' R			
				hellbraun	A, E, I	mit 2 $(H_5C_6)_2P-(CH_2)_2-$ $P(C_6H_5)_2$: 255
				blau	A, E, I	mit 2 $(H_5C_6)_2P-(CH_2)_3-$ $P(C_6H_5)_2$: 255
				violett	A, E, I	mit 2 $(H_5C_6)_2P-(CH_2)_4-$ $P(C_6H_5)_2$: 255
		H	CH ₃ CH ₃	olivgrün	T	254
		H	H CH ₂ -CF ₃	grün	T	254
		C ₂ H ₅	H H	ockerrot	T	254
Pd	2	H	H H		E, I	249
		H	H C ₆ H ₅	gelb	A, E, I	249, 250
		H	CH ₃ CH ₃		E, I	249
Pt	2	H	H H		E, I	249
		H	H C ₆ H ₅		E, I	249
		H	CH ₃ CH ₃	gelb	E, I	249
UO ₂	2	H	H C ₆ H ₅	orangerot	A, E, I	250

*Weitere Dithiocarbazate im Text erwähnt

Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_C(CS_2) = 197,5$ ppm relativ zu TMS.¹⁹⁵

$K_2[S_2C-NH-NH-CS_2]$ reagiert mit Iod oder H_2O_2 zu nicht näher charakterisierten Substanzen, Schwefel und 1,3,4-Thiadiazolidin-2,5-dithion ("Bismuthiol") $S-CS-NH-NH-CS$.¹⁹⁵

Vom Dikalium-1,2-hydrazin-bis(dithiocarboxylat) liegen zwei Strukturbestimmungen vor; röntgenkristallographische Daten sowie Atomabstände und -winkel sind Tab. 16 zu entnehmen. In $K_2[S_2C-NH-NH-CS_2]$ ²⁴⁸ ist das K^+ -Ion von 7 S-Atomen aus 5 verschiedenen Anionen unregelmäßig koordiniert. Das Anion besitzt orthogonale Konformation, wobei jeder S_2C-N -Teil planar ist. Der Torsionswinkel $C-N-N-C$ beträgt $85,5^\circ$.

In $K_2[S_2C-NH-NH-CS_2] \cdot 4H_3COH$ ²⁴⁶ ist das K^+ -Ion verzerrt antiprismatisch von 4 S-Atomen der Anionen und 4 O-Atomen der Methanol-Moleküle umgeben. Das Anion besitzt transplanare Konformation und hat C_{2h} -Symmetrie.

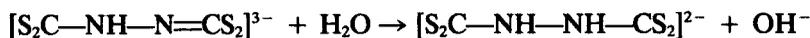
Beim Trinatrium- und Trikalium-1,2-hydrazin-bis(dithiocarboxylat) $[S_2C-NH-N=CS_2]^{3-}$ handelt es sich um gemischte Dithiocarbamat-Dithiocarbimate. Hergestellt wurden gelbes $K_3[S_2C-NH-N=CS_2] \cdot 1,5H_2O$ sowie das Na-Salz durch Umsetzung des entsprechenden Ethoxids in Ethanol mit Hydrazinhydrat und Kohlenstoffdisulfid bei $-10^\circ C$.²⁴⁶ Gelblich gefärbtes $Na_3[S_2C-NH-N=CS_2] \cdot 7H_2O$ entsteht aus Hydrazin, NaOH und CS_2 bei $15^\circ C$ in wässriger Lösung.²⁴⁷

$Na_3[S_2C-NH-N=CS_2] \cdot 7H_2O$ schmilzt bei $54^\circ C$ im eigenen Kristallwasser. Beim Erhitzen spaltet es zwischen 37 und $66^\circ C$ $4,7 H_2O$ ab und geht bei $124-152^\circ C$ in das kristallwasserfreie Salz über.²⁴⁷ Im Infrarotbereich treten charakteristische Schwingungen bei $\nu(C \cdots N) = 1405-1390\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(CS_2) = 960\text{ cm}^{-1}$

TABELLE 16 Röntgenkristallographische Daten von Dikalium-1,2-hydrazin-bis(dithiocarboxylat) sowie ausgewählte Atomabstände und -winkel im Anion

	$K_2[S_2C-NH-NH-CS_2]^{246}$	$K_2[S_2C-NH-NH-CS_2] \cdot 4H_3COH^{246}$
Temperatur	-85 °C	-150 °C
Kristallklasse	orthorhombisch	monoklin
a =	6,635 Å	7,180 Å
b =	10,825 Å	13,293 Å
c =	12,866 Å	9,377 Å
β =	—	109,26°
Z =	4	2
Raumgruppe	Pbna	C2/m
d _x =	1,872 g·cm ⁻³	1,56 g·cm ⁻³
<i>Abstände</i>		
C—S(1)	1,722 Å	1,725 Å
C—S(2)	1,687 Å	1,691 Å
C—N	1,352 Å	1,340 Å
N—N	1,388 Å	1,392 Å
<i>Konformation</i>		
	orthogonal	transplanar
<i>Winkel</i>		
S(1)—C—S(2)	122,9°	124,2°
S(1)—C—N	115,4°	116,9°
S(2)—C—N	121,7°	119,9°

und $\nu_s(CS_2) = 720\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ auf. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der in DMSO-*d*₆ gelösten Substanz zeigt bei 30 °C ein Signal mit einer chemischen Verschiebung (gegen TMS) $\delta_c(CS_2) = 194,3$ ppm. In Wasser zersetzt sich die Verbindung; es findet Protolyse nach



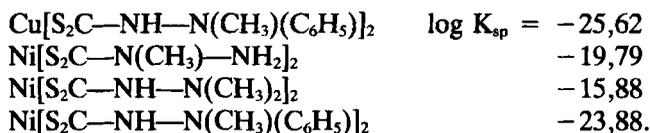
statt.²⁴⁷

Über Dithiocarbazate von Übergangsmetallen liegen ausführlichere Untersuchungen vor; vgl. Tab. 15 und den 1988 erschienenen kurzen Übersichtsartikel.²⁵⁶

Die Gleichgewichte von Ni²⁺- und Cu²⁺-Ionen mit Dithiocarbazat-Ionen wurden in Wasser untersucht. Es bilden sich in Lösung 1:1- und 1:2-Komplexe aus; die Gleichgewichtskonstanten β_n wurden nach der Bjerrum-Methode bei 25 °C ermittelt:²⁵⁷

	1:1-Komplex	1:2-Komplex
	log β_n	log β_n
Ni ²⁺ + [S ₂ C—N(CH ₃)—NH ₂] ⁻	7,20	14,02
Ni ²⁺ + [S ₂ C—NH—N(CH ₃) ₂] ⁻	6,32	12,64
Ni ²⁺ + [S ₂ C—NH—N(CH ₃)(C ₆ H ₅)] ⁻	—	12,61
Cu ²⁺ + [S ₂ C—NH—N(CH ₃)(C ₆ H ₅)] ⁻	4,66	11,49

Von folgenden Dithiocarbazaten wurden die Löslichkeitsprodukte K_{sp} in Wasser bestimmt:²⁵⁸



Einige Übergangsmetall-Dithiocarbazate reagieren mit 6M NaOH in Gegenwart von $[(\text{H}_3\text{C})_4\text{N}]^+$ -Ionen unter Abspaltung eines NH-Protons und Bildung anionischer Komplexe ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$):²⁴⁹ $[(\text{H}_3\text{C})_4\text{N}]_x[\text{M}[\text{S}_2\text{C}=\text{N—NHR}]_2]$ mit $x = 2$ und $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ sowie mit $x = 3$ und $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$. Dieser Vorgang ist nach Ansäuern der Lösungen reversibel.²⁴⁹

Das thermische Verhalten der rotbraunen Hg(II)-Dithiocarbazate $\text{Y—Hg}[\text{S}_2\text{C—NH—NHR}]$ mit $\text{Y} = \text{H}_5\text{C}_6, \text{HO—C}_6\text{H}_4, \text{H}_3\text{C—CO—O—H}_4\text{C}_6, \text{Furyl}$ und $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ wurde mit Hilfe von Massenspektren untersucht.²⁵¹ Beim Zerfall bildet sich primär YS—Hg—SCN , sekundär entsteht HgS . Die Aktivierungsparameter der Zersetzungen wurden ermittelt.²⁵¹

Die Reaktivität von $\text{Co}[\text{S}_2\text{C—NH—NH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ gegenüber Stickstoff-, Phosphor- und Sauerstoff-Donoren wurde untersucht.²⁵² Neuere schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—NH—NH}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen vor.²⁵³ Eine Normalkoordinatenanalyse wurde durchgeführt und Kraftkonstanten berechnet.

Ein kurzer Übersichtsartikel²⁵⁹ beinhaltet die Röntgenphotoelektronen-Spektren (XPS) und die Bestimmung der Schwefel-sp-Bindungsenergien von Ni(II)-Dithiocarbazaten.

Im Hinblick auf eine Bestimmung von Ni^{2+} bzw. Dithiocarbazaten wurde das thermische Verhalten und die Flüchtigkeit der Ni(II)-Dithiocarbazate $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—NR''—NR'R}]_2$ mit $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{R}'' = \text{H}$ und mit $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{—CF}_3, \text{R}'' = \text{H}$ sowie mit $\text{R} = \text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ untersucht und die Dampfdrücke bei Temperaturen $>70^\circ\text{C}$ ermittelt.²⁵⁴ Die quantitative Bestimmung von Dithiocarbazat-Ionen mit einer thermometrischen Methode wurde beschrieben.²⁶⁰

6. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG $\text{S}_2\text{C—O}$

6.1. Dithiokohlensäure

Dithiokohlensäuren HS—CO—SH und HO—CS—SH sind noch nicht isoliert worden. Eine mögliche Methode zu ihrer Darstellung, die Umsetzung eines Dithiocarbonats $[\text{S}_2\text{CO}]^{2-}$ mit einer Säure, führt zur quantitativen Zersetzung in H_2S und COS .¹

Die Reaktion von CS_2 mit OH-Radikalen, die durch Photolyse von H_2O_2 hergestellt und mit gepulster laserinduzierter Fluoreszenz detektiert wurden, wurde zwischen -25°C und $+45^\circ\text{C}$ untersucht.^{262,263}



Bei 25 °C betragen die Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ = -10,9 \pm 1,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, die Änderung der Entropie $\Delta S^\circ = -24,0 \pm 4,4 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1}$ und die Bildungsenthalpie von $\text{HO}-\text{CS}_2$ $\Delta H_f = 26,4 \pm 1,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.²⁶²

Ab-initio-Berechnungen mit verschiedenen Basissätzen der Reaktion zwischen CS_2 und OH-Radikalen zu $(\text{HO}-\text{CS}_2)^*$ und den Folgeprodukten COS und SH wurden durchgeführt, die optimierten Geometrien und Energien von hypothetischem $\text{HO}-\text{CS}_2$ werden mitgeteilt.²⁶⁴ Kinetische Untersuchungen der Reaktion des Addukts $\text{HO}-\text{CS}_2$ mit N_2 , NO und NO_2 in Gegenwart von He bei 26–202 Torr und 25 °C wurden kürzlich durchgeführt.³⁰⁹

Über Ester der Dithiokohlensäure $\text{RS}-\text{CO}-\text{SR}$ und $\text{RO}-\text{CS}-\text{SR}$ liegen neuere Untersuchungen vor (R = organischer Rest), über Halbestersalze der Dithiokohlensäure $[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]^-$ s. Kap. 6.3., Xanthate. Als neue Methode zur Darstellung von *S,S*-Dialkylestern der Dithiokohlensäure ist die Reaktion von CO mit Schwefel in Gegenwart von Wasser und Triethylamin und anschließende Alkylierung durch Alkylhalogenide beschrieben.²⁶⁵

Die Dithiokohlensäure-*O,S*-dimethylester (Methoxythiocarbonyl-methylsulfane) $\text{H}_3\text{CO}-\text{CS}-\text{S}_x\text{CH}_3$ mit $x = 1$ (grünlichgelb) bzw. $x = 2$ (gelb) wurden durch Umsetzung des Xanthats $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}_3]$ mit H_3CI bzw. mit Methanthio-sulfonsäure-*S*-methylester $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{SCH}_3$ in etherischer Lösung hergestellt, mit spektroskopischen Methoden ausführlich charakterisiert sowie ihre Konformationen im flüssigen Zustand untersucht.²⁶⁶

Von folgenden kristallinen *O,S*-Diestern der Dithiokohlensäure liegen Röntgenstrukturanalysen vor; im $\text{O}-\text{CS}(2)-\text{S}(1)$ -Gerüst betragen die Atomabstände und -winkel:

$\text{H}_3\text{C}_2\text{O}-\text{CS}-\text{S}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}-\text{OH}$	$x = 2$ ²⁶⁷	$x = 12$ ²⁶⁸
C—S(1)	1,765 Å	1,737 Å
C—S(2)	1,626 Å	1,625 Å
C—O	1,324 Å	1,331 Å
∠ S(1)—C—S(2)	127,4°	127,7°
∠ O—C—S(1)	105,8°	105,7°
∠ O—C—S(2)	126,8°	126,6°

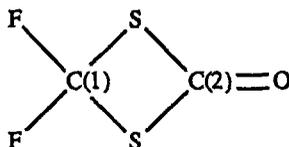
Elektronenbeugung vom gasförmigen *S,S*-Dimethylester $\text{H}_3\text{CS}-\text{CO}-\text{SCH}_3$ zeigte das Vorliegen der *syn,syn*-Konformation mit den Dimensionen:²⁶⁹

C—O	1,206 Å	C—H	1,106 Å
C—S	1,773 Å	S—CH ₃	1,802 Å
∠ OCS	124,9°	∠ CSC	99,3°

Zu den Estern der Dithiokohlensäure kann auch 1,3-Dithiol-2-on $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-\text{C}=\text{O}$ gezählt werden.²⁷⁰ Aus den Schwingungsspektren wurden die thermodynamischen Funktionen ermittelt. Eine Normalkoordinatenaanalyse wurde durchgeführt und Kraftkonstanten berechnet. Die Rotationspektren ergaben für das Molekül ein Dipolmoment von 0,3 D.²⁷⁰

4,4-Dihalogen-1,3-dithietan-2-one $\text{S}-\text{CX}_2-\text{S}-\text{CO}$ mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ zeigen in den ^{13}C -NMR-Spektren Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}}(\text{CO}) = 163,7$ ppm ($\text{X} = \text{F}$)^{270,271} bzw. $\delta_{\text{C}}(\text{CO}) = 164,8$ ppm ($\text{X} = \text{Cl}$).²⁷¹ Als neue Darstellungsmethode von 4,4-Difluor-1,3-dithietan-2-on wird die Umsetzung von 2,4,4-Trifluor-1,3-dithietan-2-ylum-hexafluoroarsenat

$[\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{C}^+-\text{F}][\text{AsF}_6]$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in SO_2 bei 20°C beschrieben.²⁷² Die Gasphasenelektronenbeugung dieser Verbindung ergab, daß bezüglich des CS_2CO -Teils die Molekülsymmetrie mit C_{2v} (planar) oder C_s (nahezu planar) vereinbar ist. Folgende Dimensionen wurden ermittelt:²⁷³



$\text{C}(1)-\text{F}$	1,343 Å	$\sphericalangle \text{F}-\text{C}(1)-\text{F}$	106,3°
$\text{C}(1)-\text{S}$	1,821 Å	$\sphericalangle \text{C}(1)-\text{S}-\text{C}(2)$	81,1°
$\text{C}(2)-\text{S}$	1,791 Å	$\sphericalangle \text{S}-\text{C}(1)-\text{S}$	97,7°
$\text{C}(2)-\text{O}$	1,179 Å	$\sphericalangle \text{S}-\text{C}(2)-\text{S}$	100,1°
		$\sphericalangle \text{S}-\text{C}(2)-\text{O}$	130°

Kinetik und Mechanismus der Pyrolyse von $\text{RO}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ und $\text{H}_3\text{CO}-\text{CS}-\text{SR}$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ wurden untersucht und die Arrhenius-Parameter ermittelt.²⁷⁴ Die Untersuchung der Isomerisierung von $\text{H}_3\text{CS}-\text{CO}-\text{SCH}_3$ und $\text{H}_3\text{CO}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ erfolgte mittels Gasphasen-Pyrolyse zwischen 980 und 1130°C , die Detektion der Produkte mit Hilfe der Massenspektrometrie.²⁷⁵ Über die mit Trifluoressigsäure katalysierte Umlagerung $\text{RO}-\text{CS}-\text{SCH}_3 \rightarrow \text{RS}-\text{CO}-\text{SCH}_3$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ bis C_4H_9 und C_8H_{17} s.²⁷⁶ Die mit SnCl_4 katalysierte Umlagerung in Dichlormethan bei 65°C verläuft über ein Carbeniumion.²⁷⁷ Der Angriff von $\text{HSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ auf $\text{RO}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ erfolgt primär unter Bildung eines Stannyl-Radikals $\text{RO}-\dot{\text{C}}(\text{SCH}_3)[\text{SSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]$.²⁷⁸ Mit $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_3\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) und $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) reagiert $\text{RO}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ bei $100-150^\circ\text{C}$ zu olefinischen Produkten.²⁷⁹

Über Ester der Dithiokohlensäure als Komplexliganden liegen Untersuchungen vor: z.B. reagiert $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Tetrahydrofuran mit $\text{H}_5\text{C}_6\text{O}-\text{CS}-\text{SC}_6\text{H}_5$ in Gegenwart von UV-Licht zu rostrotem $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{H}_5\text{C}_6\text{O}-\text{CS}-\text{SC}_6\text{H}_5)$, das durch chemische Analysen sowie mit Infrarot- und Kernresonanzspektren charakterisiert wurde.³¹² Über $\{(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{RO}-\text{CS}-\text{SR})\}[\text{BF}_4]$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ und C_2H_5 s.³¹³

Die Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ mit $\text{RO}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ ($\text{R} = 1\text{-Adamantylmethyl}$) bei 60°C in Toluol oder bei 20°C in Aceton führt zur Spaltung der $\text{CS}-\text{SCH}_3$ -Bindung. Dabei überbrückt sowohl der SCH_3 -Teil über das S-Atom als auch das $\text{RO}-\text{CS}$ -Gerüst über das C- und S-Atom die beiden Fe-Atome.²⁸⁰

6.2. Dithiocarbonate

Dithiocarbonate $[\text{S}_2\text{CO}]^{2-}$ werden im allgemeinen aus den Xanthaten $[\text{S}_2\text{C—OR}]^-$ durch Zersetzung im alkalischen Bereich hergestellt.¹ Speziellere Methoden sind weiter unten im Text erwähnt. Von Dithiocarbonaten der Hauptgruppenelemente liegen keine neueren Untersuchungen vor, neu hergestellte und charakterisierte Dithiocarbonate der Nebengruppenelemente sind in Tab. 17 zusammengestellt. Röntgenkristallographische Daten sind Tab. 18 zu entnehmen.

Mit der ab-initio-SCF-STO-6G-Methode wurden für das freie $[\text{S}_2\text{CO}]^{2-}$ -Ion die

TABLE 17 Hergestellte und charakterisierte Dithiocarbonate*

(A = chemische Analyse, E = Elektronenabsorptionsspektrum, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektrum, K = kernmagnetisches Resonanzspektrum, M = Massenspektrum, T = thermisches Verhalten, X = Röntgendaten, dpe = $(\text{H}_3\text{C}_6)_2\text{P—CH}_2\text{—CH}_2\text{—P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, triphos = $\text{H}_3\text{C—C}[\text{CH}_2\text{—P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, O-triphos = $\text{H}_3\text{C—C}[\text{CH}_2\text{—P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2[\text{CH}_2\text{—P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, THF = Tetrahydrofuran)

Verbindung	Farbe	Charakterisierung	Literatur
$[(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}]_2[\text{S}_2\text{CO}] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	rotbraun	A, X	283
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3[\text{Cr}[\text{S}_2\text{CO}]_3]$	blau	A, E, I, X	284
$[(\text{H}_3\text{C}_2)_4\text{N}][\text{Cr}[\text{S}_2\text{CO}][\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2]$	purpur	A, I	285
$[(\text{H}_3\text{C}_3)_3\text{P}]\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{CO}]$	gelb	A, I, K, X	286
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{P}][\pi\text{-C}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{S}_4)[\text{S}_2\text{CO}]$	rot	A, I, K, X	311
$[(\text{H}_3\text{C}_3)_3\text{P}]\text{W}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{CO}]$	gelb	A	314
$\text{K}_2[\text{TeN}[\text{S}_2\text{CO}]_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	gelb	A, I, X	287
$(\text{CO})_4\text{Fe}_2[\text{S}_2\text{CO}]$	rot	E, I, K, M, X	288, 289
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{P}]\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{CO}]$	orange	A, I, K	290
(triphos)Co $[\text{S}_2\text{CO}]$	gelbgrün	A, E, I, X	42, 291–293
$[(\text{H}_3\text{C}_2)_4\text{N}][\text{Co}[\text{S}_2\text{CO}][\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2]$	blau	A, I, X	285
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{P}](\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{S}_2\text{CO}] \cdot 0,5 \text{H}_2\text{CCl}_2$	rot	A, I, K, T	294
(dpe)Ni $[\text{S}_2\text{CO}]$	rotbraun	A, E, I	295
(O-triphos)Ni $[\text{S}_2\text{CO}] \cdot 0,5 \text{THF}$	gelborange	A, E, I, X	296
$[(\text{H}_3\text{C}_4)_4\text{N}]_2[(\text{F}_3\text{C}_6)_2\text{N}[\text{S}_2\text{CO}]]$	orange	A, E, I, K, T	383
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{CO}]$	fahlgelb	A, I, K	290
(triphos)Rh $[\text{S}_2\text{CO}]$	grün	A	297
(triphos)Rh(C ₆ H ₅) $[\text{S}_2\text{CO}]$	gelb	A	297
(triphos)RhH $[\text{S}_2\text{CO}]$	weiß	A	297, 300
(triphos)RhCl $[\text{S}_2\text{CO}]$	gelb	I, K	298
$\{(\text{triphos})\text{Rh}[\text{S}_2\text{CO}]\}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	rotbraun	I, K	298, 299
$\text{K}[\{(\text{H}_3\text{C}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\text{Rh}[\text{S}_2\text{CO}]_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		X	301
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Pd}[\text{S}_2\text{CO}] \cdot \text{H}_2\text{CCl}_2$		A, I, X	302
$[(\text{H}_3\text{C—H}_4\text{C}_6)_3\text{P}]\text{Pd}[\text{S}_2\text{CO}]$	gelb	A, I, K	303
$[(\text{H}_3\text{C}_3)_3\text{P}]\text{Pd}[\text{S}_2\text{CO}]$	gelb	A, I, K	304
$[(\text{H}_3\text{C}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{Pd}[\text{S}_2\text{CO}]$		A, I, K, X	304
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)]\text{Pd}[\text{S}_2\text{CO}]$	gelb	A, I, K	305
$[(\text{H}_3\text{C}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{Pt}[\text{S}_2\text{CO}]$	farblos	A, I, K	304
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Pt}[\text{S}_2\text{CO}]$	weiß	A, I, K	303, 306
(dpe)Pt $[\text{S}_2\text{CO}] \cdot 0,25 \text{HCCl}_3$	weiß	A, K, X	306, 307
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)]\text{Pt}[\text{S}_2\text{CO}]$		A, I, K	305
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{P}]_2[\text{Pt}[\text{S}_2\text{CO}]_2]$	weiß	A, I, K	308
$\{(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{As}\}_2[\text{Pt}[\text{S}_2\text{CO}]]$	gelb	A, I, K	308
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{As}][\text{Pt}[\text{S}_2\text{CO}][\text{S}_2\text{C—OCH}_3]]$	orange	A, I, K	308

*Weitere Dithiocarbonate im Text erwähnt

TABELLE 18 Röntgenkristallographische Daten von Dithiocarbonaten

(triphos = $\text{H}_3\text{C}-\text{C}[\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, *O*-triphos = $\text{H}_3\text{C}-\text{C}[\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2[\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, THF = Tetrahydrofuran)

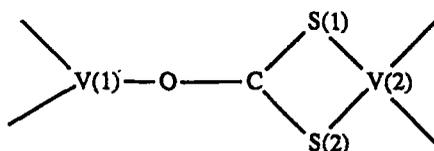
Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Z	Raum- gruppe	d_x [g·cm ⁻³]	Literatur
$[(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}]\text{H}_2\text{S}_2\text{CO}]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$	16,317	10,566	15,416	—	114,72	—	4	P2 ₁ /c	1,465	283
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{AP}]\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2\text{CO}]_2$	13,149	13,662	20,327	92,36	94,77	115,46	2	P1	1,37	284
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{PMo}(\text{CO})_2\text{H}_2\text{S}_2\text{CO}]$	14,003	9,767	15,127	—	—	—	4	Pna2 ₁	1,52	286
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]\{(\pi\text{-C}_3\text{CH}_3)_2[\text{Mo}(\text{S}_4)]\text{S}_2\text{CO}\}$	15,472	16,108	14,116	—	93,59	—	4	P2 ₁ /c	1,50	311
$\text{K}_2[\text{TeN}(\text{S}_2\text{CO})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,353	15,630	9,230	—	90,94	—	4	P2 ₁ /n	2,09	287
$(\text{CO})_4\text{Fe}_2[\text{S}_2\text{CO}]$	14,131	6,764	12,900	—	—	—	4	Pnam	—	288
(triphos) ₂ Co(S ₂ CO)	20,294	17,954	10,218	—	—	—	4	Pn2 ₁ a	1,384	42,293
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{N}]\text{Co}[\text{S}_2\text{CO}]$	17,303	16,970	16,052	—	—	—	8	Pbca	1,476	285
$[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_2$	25,937	15,560	23,186	—	92,93	—	8	C2/c	1,176	296
$\text{K}[\{(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2\text{Rb}[\text{S}_2\text{CO}]_2]$	18,798	6,516	28,924	—	112,91	—	4	P2 ₁ /c	1,617	301
$\cdot 3\text{H}_2\text{O}$										
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{P}[\text{S}_2\text{CO}]\cdot\text{H}_2\text{CCl}_2$	11,036	13,434	13,685	94,77	94,57	113,64	2	P1	—	302
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{P}[\text{S}_2\text{CO}]$	19,515	9,917	10,709	—	106,72	—	4	C2/c	1,17	304
(dpe)P(S ₂ CO)·0,25 HCCl ₃	20,777	14,017	10,323	—	—	—	—	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	—	306
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{P}[\text{S}_2\text{CO}]$	11,161	15,751	10,331	95,92	74,85	108,87	2	P1	1,63	306

Nettoladungen der Atome zu C $-0,112$, O $-0,532$, S $-0,678$ und die Abstände und Winkel im Ion zu C—O = $1,269 \text{ \AA}$, C—S = $1,770 \text{ \AA}$, $\angle \text{SCS} = 122,2^\circ$ sowie die Kraftkonstanten erneut berechnet.²⁸¹ Das in Ar-Matrix isolierte $[\text{S}_2\text{CO}]^{2-}$ -Ion zeigt bei $-261 \text{ }^\circ\text{C}$ im Infrarotspektrum Absorptionen, die mit den aus Berechnungen stammenden verglichen werden:²⁸²

	experimentell	berechnet
$\nu_1(\text{A}_1)$	$1506,0 \text{ cm}^{-1}$	$1503,9 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_4(\text{B}_1)$	$606,8$	$608,9$
$\nu_2(\text{A}_1)$	—	$535,8$

Unter Annahme des Vorliegens einer C_{2v} -Symmetrie wurde eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt und die Kraftkonstanten zu $F_{\text{C-O}} = 8,75 \text{ mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ und $F_{\text{C-S}} = 2,45 \text{ mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ berechnet.²⁸²

Rotbraunes $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]_2[\text{S}_2\text{CO}] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ entsteht bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ in Benzol mit COS. Im Molekül überbrückt das $[\text{S}_2\text{CO}]^{2-}$ -Ion die beiden V-Atome derart, daß ein O-Atom an das eine, die beiden S-Atome an das andere V-Atom gebunden sind; Dimensionen:²⁸³



Abstände		Winkel	
V(1)—O	$2,006 \text{ \AA}$	S(1)—V(2)—S(2)	$69,5^\circ$
V(2)—S(1)	$2,483 \text{ \AA}$	O—C—S(1)	$125,6^\circ$
V(2)—S(2)	$2,466 \text{ \AA}$	O—C—S(2)	$122,8^\circ$
C—S(1)	$1,704 \text{ \AA}$	S(1)—C—S(2)	$111,6^\circ$
C—S(2)	$1,708 \text{ \AA}$	V(1)—O—C	$129,7^\circ$
C—O	$1,262 \text{ \AA}$	V(2)—S(1)—C	$89,2^\circ$
		V(2)—S(2)—C	$89,7^\circ$

Im blauen $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]_3[\text{Cr}[\text{S}_2\text{CO}]_3]$, das durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit K_2S_3 und $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]\text{Br}$ in Dimethylformamid bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen wurde, ist das Cr-Atom von 6 S-Atomen aus den drei $[\text{S}_2\text{CO}]$ -Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert (Cr—S = $2,399\text{--}2,421 \text{ \AA}$); mittlere Atomabstände und -winkel in den Liganden:²⁸⁴

C—S(1)	$1,748 \text{ \AA}$	$\angle \text{S(1)—C—S(2)}$	$110,8^\circ$
C—S(2)	$1,749 \text{ \AA}$	$\angle \text{S(1)—C—O}$	$124,2^\circ$
C—O	$1,225 \text{ \AA}$	$\angle \text{S(2)—C—O}$	$125,0^\circ$

Durch nucleophilen Angriff von $[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}][\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ auf $\text{M}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_3$ in acetonischer Lösung wurden $[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]\{\text{M}[\text{S}_2\text{CO}][\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2\}$ mit M = Cr, Co hergestellt.²⁸⁵ In der Co-Verbindung ist das Co-Atom von 6 S-Atomen aus den drei Liganden mit pseudo- D_3 -Symmetrie umgeben (Co—S = $2,245$ und

2,257 Å zum $[\text{S}_2\text{CO}]^{2-}$ -Ion und 2,283–2,289 Å zu den $[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]^-$ -Ionen); Abstände und Winkel im $[\text{S}_2\text{CO}]$ -Liganden:²⁸⁵

C—S(1)	1,767 Å	∠S(1)—C—S(2)	105,2°
C—S(2)	1,765 Å	∠S(1)—C—O	127,7°
C—O	1,197 Å	∠S(2)—C—O	127,1°

Im $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]_3\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{CO}]$, hergestellt aus $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]_4\text{Mo}(\text{CO})_2$ und COS unter Druck in Tetrahydrofuran, ist das Mo-Atom in Form einer pentagonalen Bipyramide von drei P-, zwei S-Atomen und zwei CO-Gruppen koordiniert (Mo—P = 2,478–2,620 Å, Mo—S = 2,533 und 2,577 Å, Mo—C = 1,957 und 1,978 Å); die Dimensionen im $[\text{S}_2\text{CO}]$ -Liganden betragen:²⁸⁶

C—S(1)	1,83 Å	∠S(1)—C—S(2)	111,0°
C—S(2)	1,68 Å	∠S(1)—C—O	115°
C—O	1,236 Å	∠S(2)—C—O	133°

Rotes $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]\{(\pi\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{S}_4)[\text{S}_2\text{CO}]\}$ entsteht bei der Umsetzung einer Lösung von $[\pi\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{CO})_3$, K_2S_3 und $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]\text{Br}$ in einem Acetonitril/Dimethylformamid-Gemisch (5:1) mit einem Überschuß an elementarem Schwefel.³¹¹ In der Verbindung ist das Mo-Atom verzerrt tetragonal-pyramidal vom $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -Liganden und von vier S-Atomen umgeben: zwei End-S-Atome aus dem S_4^{2-} -Ion mit Mo—S = 2,296 und 2,359 Å sowie zwei S-Atome der $[\text{S}_2\text{CO}]$ -Gruppe mit Mo—S = 2,418 und 2,449 Å. Für den $[\text{S}_2\text{CO}]$ -Liganden werden folgende Dimensionen angegeben:³¹¹

C—S(1)	1,784 Å	∠S(1)—C—O	126,0°
C—S(2)	1,761 Å	∠S(2)—C—O	127,5°
C—O	1,184 Å		

$\text{K}_2\{\text{TcN}[\text{S}_2\text{CO}]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht aus der Nitrido-Verbindung $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{TcNCl}_2$ und $\text{K}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ in einem $\text{H}_2\text{CCl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ -Gemisch. Das Tc-Atom ist verzerrt quadratisch-pyramidal von vier S- und einem N-Atom umgeben (Tc—S = 2,386–2,392 Å, Tc—N = 1,621 Å); Dimensionen der $[\text{S}_2\text{CO}]$ -Liganden:²⁸⁷

C—S	1,771–1,789 Å	∠S—C—S	107,0–107,5°
C—O	1,202–1,213 Å	∠S—C—O	125,8–126,7°

Die Darstellung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2[\text{S}_2\text{CO}]$ erfolgt in Tetrahydrofuran entweder durch Umsetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Schwefel bei 60 °C²⁸⁸ oder durch Reaktion von $(\text{CO})_3\text{FeS}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ mit CO in Gegenwart von UV-Licht bei –10 °C.²⁸⁹ In dieser Verbindung überbrückt die $[\text{S}_2\text{CO}]$ -Gruppe über ein O- und zwei S-Atome die beiden Fe-Atome (Fe—Fe = 2,488 Å, Fe—S = 2,267 und 2,270 Å, ∠S—Fe—S = 75,15°, ∠Fe—S—Fe = 66,55 und 66,44°); Atomabstände und -winkel im $[\text{S}_2\text{CO}]$ -Gerüst:²⁸⁸

C—S(1)	1,814 Å	∠S(1)—C—S(2)	99,6°
C—S(2)	1,810 Å	∠S(1)—C—O	130,4°
C—O	1,17 Å	∠S(2)—C—O	130,0°

$[(H_5C_6)_3P]_2Fe(CO)_2[S_2CO]$ bildet sich aus $[(H_5C_6)_3P]_3Fe(CO)_2$ und flüssigem COS bei Temperaturen unterhalb $-196^\circ C$.²⁹⁰

Die Darstellung von (triphos)Co[S₂CO] gelang sowohl aus {(triphos)Co[S₂C—P(C₂H₅)₃]}[B(C₆H₅)₄]₂ durch Spaltung der C-P-Bindung mit Alkoxid-Ionen in Gegenwart von O₂^{42,293} oder aus (triphos)Co(π-CS₂) durch Reaktion mit O₂ in Tetrahydrofuran²⁹¹ als auch aus [(triphos)CoCl₂Co(triphos)]²⁺ durch Reduktion mit Na/Hg in Tetrahydrofuran und anschließender Umsetzung mit CS₂²⁹² (triphos = H₃C—C[CH₂—P(C₆H₅)₂]₃). Die Umsetzung von (triphos)Co[S₂CO] zu homo- und heteronuclearen Bis(sulfido)-Komplexen wurde untersucht.³¹⁰

Im (triphos)Co[S₂CO] ist das Co-Atom verzerrt quadratisch-pyramidal von drei P- und zwei S-Atomen umgeben (Co—P = 2,246, 2,259, 2,271 Å, Co—S = 2,260 und 2,250 Å, ∠S(1)—Co—S(2) = 75,5°); die Atomabstände und -winkel im [S₂CO]-Liganden betragen^{42,293}

C—S(1)	1,70 Å	∠S(1)—C—S(2)	109,1°
C—S(2)	1,69 Å	∠S(1)—C—O	124,7°
C—O	1,27 Å	∠S(2)—C—O	126,2°

$[(H_5C_6)_2P(CH_3)](\pi-C_5H_5)Co[S_2CO] \cdot 0,5 H_2CCl_2$ entsteht aus $[(H_5C_6)_2P(CH_3)](\pi-C_5H_5)CoI_2$ mit $M[S_2C—OR]$ in Dichlormethan (M = Na, K; R = CH₃, C₂H₅).²⁹⁴ Die Verbindung reagiert mit H₃CO—SO₂—F zu $\{[(H_5C_6)_2P(CH_3)](\pi-C_5H_5)Co[S_2CO \cdot CH_3]\}[SO_3F] \cdot 2,5 H_2O$, mit HgX₂ in Ether bzw. mit HgI₂ in Dichlormethan entstehen $[(H_5C_6)_2P(CH_3)](\pi-C_5H_5)Co[S_2CO \cdot (HgX_2)_2] \cdot 0,5 O(C_2H_5)_2$ (X = Cl, Br) bzw. $[(H_5C_6)_2P(CH_3)](\pi-C_5H_5)CoI_2$.²⁹⁴

Die Umsetzung von $Ni[S_2C—OR]_2$ (R = CH₃, C₂H₅, C₆H₁₁) mit einem Überschuß an $(H_5C_6)_2P—CH_2—CH_2—P(C_6H_5)_2$ (= dpe) führt zu (dpe)Ni[S₂CO].²⁹⁵ In Trichlormethan gelöst reagiert die Verbindung mit H₃Cl zu (dpe)NiI₂.²⁹⁵

Der in Dichlormethan gelöste Zweikernkomplex $[(H_9C_4)_4N]_2\{(F_5C_6)_4Ni_2(OH)_2\}$ reagiert mit CS₂ und $[(H_9C_4)_4N]OH$ zu dem orange gefärbten Dithiocarbonat $[(H_9C_4)_4N]_2\{(F_5C_6)_2Ni[S_2CO]_4\}$.³⁸³

Die Reaktion von in Tetrahydrofuran (THF) gelöstem (triphos)Ni(CS₂) mit O₂ bei 20 °C liefert unter gleichzeitiger Oxydation eines P-Atoms des triphos-Liganden (O-triphos)Ni[S₂CO]·0,5THF²⁹⁶ (O-triphos = H₃C—C[CH₂—P(C₆H₅)₂][CH₂—P(O)(C₆H₅)₂]). Das Ni-Atom ist verzerrt planar-quadratisch von zwei P-Atomen aus dem oxydierten triphos-Liganden und von zwei S-Atomen koordiniert (Ni—P = 2,139 und 2,183 Å, Ni—S = 2,185 und 2,187 Å, ∠S(1)—Ni—S(2) = 78,4°); Dimensionen des [S₂CO]-Gerüsts:²⁹⁶

C—S(1)	1,69 Å	∠S(1)—C—S(2)	110,3°
C—S(2)	1,67 Å	∠S(1)—C—O	121,1°
C—O	1,21 Å	∠S(2)—C—O	128,6°

Sowohl $[(H_5C_6)_3P]_3Ru(CO)_2$ in Toluol als auch $[(H_5C_6)_3P]_2Ru(CO)_2(CS_2)$ in Dichlormethan reagieren mit COS zu fahlgelbem $[(H_5C_6)_3P]_2Ru(CO)_2[S_2CO]$.²⁹⁰

Der in Dichlormethan gelöste Phosphoniodithiocarboxylat-Komplex (triphos)RhCl[S₂C—P(C₂H₅)₃] reagiert mit O₂ zu gelbem (triphos)RhCl[S₂CO], aus dem nach Zugabe von Na[B(C₆H₅)₄] rotbraunes {(triphos)Rh[S₂CO]}[B(C₆H₅)₄] entsteht, das sich seinerseits mit O₂ zu (triphos)Rh(SO)₂Rh(triphos) umsetzt.²⁹⁸

Die Redox-Eigenschaften von {(triphos)Rh[S₂CO]}[B(C₆H₅)₄] wurden untersucht.^{297,300} Die reversible Einelektronen-Reduktion führt zu grünem (triphos)Rh[S₂CO], mit BH₃ oder Na[BH₄] entsteht weißes (triphos)RhH[S₂CO] und mit BH₃ in Gegenwart von {[H(C₆H₅)₃P]₃Cu}[ClO₄] gelbes (triphos)Rh(C₆H₅)₂[S₂CO]. Das {(triphos)Rh[S₂CO]}[B(C₆H₅)₄] läßt sich zu homo- und heteronuclearen Bis(sulfido)-Komplexen umsetzen.³¹⁰ Über Reaktionen des Tetraphenylboranat-Komplexes liegt ein Übersichtsartikel vor.²⁹⁹

Von K{[(H₃C)₂P(C₆H₅)₂Rh[S₂CO]]₂·3H₂O} wurde die Kristallstruktur bestimmt.³⁰¹ In der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige [S₂CO]²⁻-Ionen, die die Symmetrie C_i besitzen und fast identisch sind. Das Rh-Atom ist von vier S- und zwei P-Atomen verzerrt oktaedrisch koordiniert (Mittelwerte: Rh—S = 2,37 Å, Rh—P = 2,352 Å, ∠S—Rh—S = 73,5°). Die mittleren Abstände und Winkel betragen.³⁰¹

C—S	1,725 Å	∠SCS	111°
C—O	1,25 Å	∠SCO	125°.

In einem C₆H₆/CS₂-Gemisch gelöstes [(H₃C₆)₃P]₂Pd(CS₂) läßt sich mit O₂ zu [(H₃C₆)₃P]₂Pd[S₂CO] umsetzen.³⁰² In dieser Verbindung ist das Pd-Atom verzerrt planar von zwei P- und zwei S-Atomen umgeben (Pd—P = 2,303 und 2,337 Å, Pd—S = 2,320 und 2,340 Å, ∠P—Pd—P = 99,2°, ∠S—Pd—S = 75,4°); Dimensionen im [S₂CO]-Liganden:³⁰²

C—S(1)	1,743 Å	∠S(1)—C—S(2)	108,1°
C—S(2)	1,778 Å	∠S(1)—C—O	129,5°
C—O	1,384 Å	∠S(2)—C—O	122,3°.

[(H₃C)₃P]₂Pd[S₂CO] kann sowohl durch Umphosphinierung von [R₃P]₂Pd[S₂CO] (R = C₆H₅, >C₂H₅ und gemischt) mit (H₃C)₃P als auch durch Reaktion von {[H(C₃)₃P]₃PdH}[B(C₆H₅)₄] mit COS hergestellt werden.³⁰⁴ Im [(H₃C)₂P(C₆H₅)₂]₂Pd[S₂CO] liegt eine koplanare Anordnung des OCS₂Pd-Teils vor. Das Pd-Atom ist nahezu planar-quadratisch von zwei P- und zwei S-Atomen koordiniert (Pd—P = 2,318 Å, Pd—S = 2,285 Å); mittlere Atomabstände und -winkel im [S₂CO]-Liganden:³⁰⁴

C—S	1,736 Å	∠SCS	109,5°
C—O	1,23 Å	∠SCO	125,3°.

Die Umsetzung der Pd- und Pt-Komplexe [R₃P]₃M mit COS in Toluol führt zu [R₃P]₂M[S₂CO] (M = Pd, Pt; R = H₃C₆, H₃C—H₄C₆).³⁰³ Aus den Xanthaten M[S₂C—OC₃H₇]₂ entstehen bei Zugabe von (H₃C₆)₂P(OC₂H₅) die Dithiocarbonate [(H₃C₆)₂P(OC₂H₅)]M[S₂CO] (M = Pd, Pt).³⁰⁵

In Trichlormethan gelöstes Pt[S₂C—OC₂H₅]₂ reagiert bei 0 °C mit Triphenylphosphin zu [(H₃C₆)₃P]₂Pt[S₂CO] und mit (H₃C₆)₂P—CH₂—P(C₆H₅)₂ (= dpe) zu

(dpe)Pt[S₂CO]·0,25 HCCl₃.³⁰⁶ Im [(H₅C₆)₃P]₂Pt[S₂CO] ist das Pt-Atom von zwei P- und zwei S-Atomen verzerrt planar in cis-Anordnung umgeben (Pt—P = 2,280 und 2,288 Å, Pt—S = 2,326 und 2,347 Å); Dimensionen des [S₂CO]-Liganden:³⁰⁶

C—S(1)	1,755 Å	∠S(1)—C—S(2)	106,6°
C—S(2)	1,803 Å	∠S(1)—C—O	128,9°
C—O	1,195 Å	∠S(2)—C—O	124,8°

In dieser Verbindung ist der C—O-Abstand mit 1,195 Å kürzer als in einer ketonischen C=O-Bindung.

[(H₅C₆)₃P]₂Pt(COS) läßt sich mit Phosphinen R₃P (z.B. (H₃C)₂P(C₆H₅), (H₅C₆)₂P(CH₃) oder (H₇C₃)₃P) unter gleichzeitiger Umphosphinierung zu Dithiocarbonaten [R₃P]₂Pt[S₂CO] umsetzen.³⁰⁴ Ausführlich untersucht wurde die Reaktion zwischen dem Xanthat Pt[S₂C—OC₃H₇]₂ und zweizähligen Verbindungen, die zwei Elemente der 5. Hauptgruppe enthalten (z.B. substituierte Phosphine).³⁰⁷ Dabei entstehen die entsprechenden Dithiocarbonate mit den zweizähligen Verbindungen als Liganden. ³¹P- und ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren werden mitgeteilt.

Die anionischen Komplexe [(H₅C₆)₄E]₂{Pt[S₂CO]₂} mit E = P, As konnten bei der Umsetzung von Pt[S₂C—OR]₂ mit K[S₂C—OR] in Gegenwart von [(H₅C₆)₄E]Cl isoliert werden (R = CH₃, CH₂—C₆H₅).³⁰⁸ Als weiteres Produkt entsteht bei der Reaktion [(H₅C₆)₄As]{Pt[S₂CO][S₂C—OCH₃]}.³⁰⁸

6.3. Xanthogensäuren

Xanthogensäuren RO—CS—SH werden auch als O-Alkyl(aryl)dithiokohlensäuren bezeichnet. Die isomeren Säuren RS—CO—SH und RS—CS—OH konnten bis jetzt noch nicht isoliert werden. Über Ester von Xanthogensäuren s. Kap. 6.1., Dithiokohlensäure.

Xanthogensäuren entstehen im allgemeinen bei tieferen Temperaturen aus gelösten Alkalimetallxanthaten durch Umsetzung mit verdünnten Säuren oder von Suspensionen der Salze in organischen Lösungsmitteln mit Chlorwasserstoff.¹

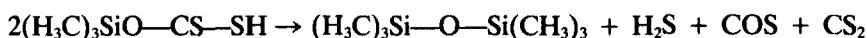
Erneut bestimmt wurden die Dissoziationskonstanten K_a und die Geschwindigkeitskonstanten k der Zersetzung von Xanthogensäuren RO—CS—SH in Wasser bei 25 °C.³¹⁵

R = CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	CH(CH ₃) ₂	C ₄ H ₉	CH ₂ —CH(CH ₃) ₂
pK _a = 2,07	2,20	2,22	2,44	2,23	2,25
k [min ⁻¹] = 32,4	26,3	27,5	14,8	27,5	26,9

Für die drei möglichen Konformeren von H₅C₂O—CS—SH wurden die Bindungsenergien, Ladungsverteilungen der Atome und die Gesamtenergien mit CNDO/2-Methoden berechnet.³¹⁶

Die Trimethylsilylxanthogensäure (H₃C)₃SiO—CS—SH konnte durch Umsetzung von Na[S₂C—OSi(CH₃)₃] mit der stöchiometrischen Menge an in Diethyl-

ether gelöstem HCl bei tiefen Temperaturen hergestellt werden.³¹⁷ Dabei fällt die Säure als hellgelber Niederschlag an, der nur wenige Minuten stabil ist und nach



zerfällt.³¹⁷

6.4. Xanthate

Ein Übersichtsartikel über anorganische Xanthate wurde 1980 publiziert.⁶³⁸ Xanthate $[\text{S}_2\text{C—OR}]^-$ werden auch als *O*-Alkyl(aryl)dithiocarbonate oder in der älteren Literatur als Xanthogenate bezeichnet. Sie werden im allgemeinen nach folgenden Verfahren hergestellt:¹

1. Reaktion eines in dem entsprechenden Alkohol gelösten Hydroxids oder eines Alkoxids mit Kohlenstoffdisulfid,
2. Umsetzung zwischen gelösten Metallsalzen und Xanthat-Ionen zu dem schwerlöslichen Metallxanthat.

Speziellere Methoden sind weiter unten im Text erwähnt. Die dargestellten und charakterisierten Xanthate sind in den Tabellen 19 und 21 zusammengestellt, röntgenkristallographische Daten sind den Tabellen 20 und 22 zu entnehmen.

Die elektronischen Eigenschaften des Xanthat-Ions $[\text{S}_2\text{C—OR}]^-$ wurden untersucht (extended-Hückel, Basissätze CNDO/2-sp, CNDO/2-spd und CNDO/2-spd'), Moleküldiagramme werden mitgeteilt.³¹⁶ Die Übergangsenergien und Oszillatorstärken im $[\text{S}_2\text{C—OR}]^-$ -Ion wurden mit CNDO- und ASM-Methoden für die elektronischen Übergänge $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ und $n-\sigma^*$ berechnet.³¹⁶

Von den festen und in Wasser gelösten Xanthaten $\text{Na}[\text{S}_2\text{C—OR}]$ mit $\text{R} = \text{CH}_3 - \text{C}_5\text{H}_{11}$ liegen neuere infrarot- und ramanspektroskopische Untersuchungen vor.³¹⁸ Sowohl für die *trans*- als auch für die *gauche*-Form von $[\text{S}_2\text{C—OR}]^-$ wurden die Frequenzen berechnet.³¹⁸

$\text{K}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$, gelöst in Dimethylsulfoxid- d_6 , weist im ^{13}C -NMR-Spektrum drei Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}}(\text{S}_2\text{C}) = 230,2$, $\delta_{\text{C}}(\text{OCH}_2) = 66,2$ und $\delta_{\text{C}}(\text{CH}_3) = 14,5$ ppm auf.³²⁰ Anhand von $\text{K}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ wurden die Solvent-Effekte auf die pufferkatalysierte Zersetzung von Xanthaten bei 25 °C kinetisch untersucht.³⁸¹

Erstmals gelang die Herstellung von gelb bis orange gefärbten Trimethylsilylxanthaten $\text{M}[\text{S}_2\text{C—OSi}(\text{CH}_3)_3]$ durch Umsetzung von $\text{M}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$ mit CS_2 in Diethylether oder Tetrahydrofuran ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).³¹⁷ Sie zeigen in den ^{13}C -NMR-Spektren zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}}(\text{S}_2\text{C}) = 214,8$ und $\delta_{\text{C}}(\text{CH}_3) = 1,78-1,91$ ppm. In den Infrarotspektren treten folgende charakteristische Absorptionsbereiche auf.³¹⁷

$\text{Sn}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_4$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_7$	K	333
$\text{Sn}_n\text{X}_n[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_{4n}$ mit X = Cl, Br, I n = 0-3	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_7$	K, X	333-3
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_7$	A, E, I, K, T, X	336-3
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	C_2H_5	K	343
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_7$	A, I, K, T	337-3
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	$(\text{CH}_3)_2-\text{OCH}_3$	A, I, K, T	338
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_7$	X	342
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{SnX}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$ mit X = Cl, Br	C_2H_5	K	337
$\text{Sn}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_4[\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	C_2H_5	I, K	344
$\text{SnS}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	C_2H_5	I, K, T	326
$\text{OSn}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_7$	I	341
$\text{Pb}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	CH_3	X	345
	C_2H_5	I, K, T	326
	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	X	346
$\text{Ti}[\text{Pb}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2]$	C_2H_5	A, E, I, K, T	347
$\text{Ag}[\text{Pb}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2]$	C_2H_5	A, E, I, K, T	347
$\text{Co}[\text{Pb}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2]$	C_2H_5	A, E, I, K, T	347
$\text{Ni}[\text{Pb}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2]$	C_2H_5	A, E, I, K, T	347
$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}][\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	C_2H_5	A, E, I, K, T	348
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	C_2H_5	X	82
$\text{As}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_3$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_7$	A, E, I, K, M, T	319, 3
$\text{Sb}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_3$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_7$	A, I, K, M, X	319, 5
$\text{Sb}[\text{chin}][\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	C_2H_5	K, X	351, 3
$\text{Sb}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_1 \cdot 0,5 \text{ bipy}$	C_2H_5	I, K, X	354
$\text{SbX}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$ mit X = Cl, Br, I	C_2H_5	A, X	344, 3
$\text{Sb}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}][\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	C_2H_5	A, I, K	356
$(\text{H}_3\text{C})\text{Sb}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_7$	A, E, K, T	357
$\text{Bi}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_3$	C_6H_5	A, I, K, T, X	357
	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_7$	A, I, K, T	319, 5
	C_2H_5	I, K, T, X	351, 3
	C_2H_5	A, I	344, 5
$\text{BiX}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$ mit X = Cl, Br			

*Weitere Xanthane im Text erwähnt

TABELLE 19 (Fortsetzung)*

Verbindung	R	Farbe	Charakterisierung	Literatur
$\text{Bi[S}_2\text{C-OR]S}_2\text{C-N(CH}_2)_2$	C_2H_5	gelb	A, E, I, K, M	359
$(\text{H}_3\text{C})\text{Bi[S}_2\text{C-OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_7$	farblos	A, K, T	360
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Bi[S}_2\text{C-OR}]$	$\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_9$	gelblich	A, K, M	361
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{Bi[S}_2\text{C-OR}]_2$	CH_3	gelblich	X	362
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Bi[S}_2\text{C-OR}]$	$\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_9$	gelb	A, K, T, X	363
$\text{Bi[S}_2\text{C-OR}]_2\text{S}_2\text{C-N(C}_2\text{H}_5)_2$	C_2H_5	fahlgelb	I, K	344
$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]\text{Bi[S}_2\text{C-OR}]_2$	C_2H_5		X	364
$(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeBi[S}_2\text{C-OR}]_2$	CH_3	violett	A, K, T	365
$\text{S[S}_2\text{C-OR}]_2$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	gelb	E, I, K, M, T	366, 367
$\text{S}_2\text{S}_2\text{C-OR}]_2$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	gelb	E, I, K, M, T	366, 367
$\text{Te[S}_2\text{C-OR}]_2$	C_2H_5	farblos	A, K, X	368, 369
$\text{Te[S}_2\text{C-OR}]_2$	C_2H_5		X	370
$\text{Te[S}_2\text{C-OR}]_2 \cdot 0,5 \text{ bipy}$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	orange	A, I, X	371
$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{As}]\text{Te[S}_2\text{C-OR}]_2$	C_2H_5	gelb	A, K	368
$\text{Te[S}_2\text{C-OR]S}_2\text{C-N(C}_2\text{H}_5)_2$	C_2H_5	rot	I, K, X	344
$\text{TeX[S}_2\text{C-OR}]$	C_2H_5	rot	A, E, I, X	372
mit X = Cl, Br, I				
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Te[S}_2\text{C-OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_7$	gelb	A, I, K, M, T, X	373
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{Te[S}_2\text{C-OR}]$	$\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_7$		A, I, K	374
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Te[S}_2\text{C-OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_7$			375
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Te[S}_2\text{C-OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_7$			375
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Te[S}_2\text{C-OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_9$			376, 377
$(\text{H}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4)\text{Te[S}_2\text{C-OR}]$	CH_3	gelb	A, I, K, M, T	378
$(\text{H}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4)_2\text{Te[S}_2\text{C-OR}]$	CH_3		X	379
$(\text{dhbd})\text{Te[S}_2\text{C-OR}]_2$	C_2H_5	farblos	I, K, X	380

*Weitere Xanthate im Text erwähnt

TABELLE 20 Röntgenkristallographische Daten von Xanthaten der Hauptgruppenelemente
(bipy = Bipyridin, dhbd = 1,3-Dihydrobenzo-2,2-diyI, phen = 1,10-Phenanthrolin)

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Z	Raum- gruppe	d_x [g·cm ⁻³]
K[S ₂ C—OC ₂ H ₅]	4,40	16,46	18,89	—	92,1	—	8	P2 ₁ /c	1,63
K[S ₂ C—OC ₂ H ₇]	7,23	12,39	21,26	—	96	—	8	P2 ₁ /c	1,734
K[S ₂ C—OC ₂ H ₉]	4,37	19,60	9,60	—	93	—	4	P2 ₁ /c	2,692
K[S ₂ C—OC ₂ H ₁₁]	7,88	9,60	24,28	—	95	—	8	P2 ₁ /c	1,47
Ga[S ₂ C—OC ₂ H ₅]	15,065	—	13,421	—	—	—	6	R $\bar{3}$	1,37
In[S ₂ C—OC ₂ H ₅]	15,319	—	13,522	—	—	—	6	R $\bar{3}$	1,41
(H ₃ C) ₂ Te[S ₂ C—OCH ₃]	10,940	6,819	11,245	—	—	—	4	Pea2 ₁	1,37
(H ₃ C) ₂ Ge[S ₂ C—OCH ₃] ₂	16,225	6,897	17,923	—	96,94	—	4	C2/c	1,47
(H ₃ C) ₂ Ge[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂] ₂	8,406	14,648	19,551	—	—	—	4	P2 ₁ /c	1,41
(H ₃ C) ₂ Ge[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂]	16,977	8,510	15,334	—	118,82	—	4	C \bar{c}	1,41
(H ₃ C) ₂ Ge[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂]	11,039	11,369	9,299	99,0	108,7	99,1	2	P1	1,37
Sn[S ₂ C—OCH ₃] ₂	12,333	4,428	19,471	—	106,80	—	4	P2 ₁ /c	1,710
(H ₃ C) ₂ Sn[S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	14,165	7,676	13,977	—	—	—	4	Pnma	1,543
(H ₃ C) ₂ Sn[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂] ₂	7,672	16,147	19,021	—	97,00	—	4	P2 ₁ /n	1,477
(H ₃ C) ₂ Sn[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂]	7,508	35,376	8,293	—	97,76	—	4	P2 ₁ /c	1,493
(H ₃ C) ₂ Sn[S ₂ C—O—(CH ₂) ₇ —OCH ₃]	9,400	14,277	18,506	68,14	83,05	75,43	4	P1	1,907
SnCl ₃ [S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	6,912	14,461	15,056	—	—	—	4	Pn2 ₁ a	2,29
SnBr ₃ [S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	14,27	16,894	6,366	—	100,41	—	4	C2/c	2,55
SnI ₃ [S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	14,026	11,210	10,203	—	91,96	—	4	P2 ₁ /n	1,580
SnI ₃ [S ₂ C—OC ₂ H ₅]	12,206	10,825	19,374	—	133,32	—	4	P2 ₁ /c	2,800
Pb[S ₂ C—OCH ₃] ₂	12,285	4,260	10,060	—	108,04	—	2	C2	1,76
Pb[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂]	11,409	10,365	20,326	—	92,16	—	4	P2 ₁ /a	1,719
Pb[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂]:phen	14,639	—	12,384	—	—	—	6	R $\bar{3}$	1,589
As[S ₂ C—OC ₂ H ₅]	15,681	—	12,909	—	—	—	6	R $\bar{3}$	1,576
As[S ₂ C—OC ₂ H ₅]	11,696	—	28,135	—	—	—	2	P1	1,70
Sb[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂] ₂	6,064	10,825	17,723	104,77	96,78	97,14	4	P2 ₁ /c	1,128
Sb[S ₂ C—OC ₂ H ₅]-0,5 bipy	10,769	16,462	8,360	—	110,72	—	4	P2 ₁ /c	1,889
SbBr[S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	12,412	7,087	15,898	—	90,12	—	4	P2 ₁ /n	1,61
Bi[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂] ₂	11,003	20,833	9,428	—	—	—	4	Pnma	2,21
[(H ₃ C) ₂ N]Bi[S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	10,947	16,334	10,589	—	116,04	—	2	P2 ₁	1,92
(H ₃ C) ₂ Bi[S ₂ C—OCH ₃] ₂	6,395	24,684	9,732	—	101,38	—	4	P2 ₁ /c	1,937
(H ₃ C) ₂ Bi[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂]	9,546	10,867	16,629	—	—	—	4	P2 ₁ /c	1,768
Te[S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	11,182	15,707	7,889	102,11	106,41	74,85	4	P1	1,780
Te[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂] ₂	16,707	18,688	9,576	—	—	—	8	P2 ₁ /c	2,617
Te[S ₂ C—OC ₂ H ₅]-0,5 bipy	9,025	13,211	14,347	—	102,3	—	4	P2 ₁ /c	1,789
TeBr[S ₂ C—OC ₂ H ₅]	10,636	6,030	13,364	—	103,32	—	4	P2 ₁ /c	1,872
Te[S ₂ C—OC ₂ H ₅][S ₂ C—N(C ₂ H ₅) ₂]	8,942	7,365	22,415	—	92,68	—	4	P2 ₁ /n	1,814
(H ₃ CO—H ₂ C ₆)Te[S ₂ C—OCH ₃] ₂	8,790	17,345	8,083	—	100,14	—	4	P2 ₁ /c	1,92
(H ₃ C) ₂ O—H ₂ C ₆)Te[S ₂ C—OCH ₃] ₂	8,078	9,347	9,922	65,72	73,50	78,32	2	P1	1,789
(H ₃ C) ₂ Te[S ₂ C—OCH ₃] ₂	6,306	9,790	11,852	65,44	75,95	90,04	2	P1	1,872
(dhbd)Te[S ₂ C—OCH ₂ H ₅] ₂	17,166	13,282	16,349	—	98,31	—	8	C2/c	1,92

TABELLE 21 Hergestellte und charakterisierte Xanthate der Nebengruppenelemente*

(A = chemische Analyse, E = Elektronenabsorptionsspektren, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektren, K = kernmagnete Resonanzspektren, M = Massenspektren, T = thermisches Verhalten, X = Röntgendaten, bipy = 4,4'-Bipyridin, DMF = Dimethylformamid, dmg = Dimethylglyoximat, dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan, dpa = Dipyridinamin, Hdz = Dithioethylen, ox = Oxinat, phen = 1,10-Phenanthrolin, py = Pyridin)

Verbindung	R	Farbe	Charakterisierung
$\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	C_2H_5	gelb	A, E, I, T
$[(\text{H}_5\text{C}_9)_3\text{P}]\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	C_2H_5		A, I, K
$\text{CuX}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$ mit X = Br, I	C_2H_5	braungelb	A, E, I
$\text{K}[\text{Cu}(\text{ox})_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2]$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$	grün	A, E, I, T
$\text{Co}[\text{Ag}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2]$	C_2H_5	braun	A, E, I, T
$\text{Ni}[\text{Ag}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2]$	C_2H_5	grün	A, E, I, T
$(\text{H}_5\text{C}_9)_2\text{Au}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	C_2H_5	gelb	A, K
	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	gelb	A, K
	C_2H_5		K
$(\text{H}_5\text{C}_9)_2\text{Au}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}] \cdot (\text{H}_5\text{C}_9)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$	C_2H_5		A, X
$\text{Cd}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2 \cdot \text{phen}$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		X
$[(\text{H}_5\text{C}_9)_3\text{N}]\{\text{cd}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OCH}_3$		X
$\text{Ag}[\text{Cd}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2]$	C_2H_5	gelb	A, E, I, K, T
$\text{Co}[\text{Cd}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2]$	C_2H_5	grün	A, E, I, K, T
$\text{Pb}[\text{Cd}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2]$	C_2H_5	gelblich	A, E, I, K, T
$\text{Cd}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		X
$\text{Hg}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	CH_3		X
	C_2H_5		X
	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		X
$(\text{H}_5\text{C}_9)\text{Hg}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	$\text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$	fahlgelb	I, X
$(\text{H}_5\text{C}_9)\text{Hg}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	CH_3		I, K, T, X
	C_2H_5	gelb	A, K, T
	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		I, K, T, X
	$\text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_{11}$	gelbbraun	X
$(\text{H}_5\text{C}_9)\text{Hg}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2 \cdot \text{H}_2\text{CCl}_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_{11}$		A, I, K, T
$(\pi-\text{C}_3\text{H}_5)\text{TiCl}_n[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_{3-n}$ mit n = 0, 1, 2	$\text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_{11}$	blau	A, E, I, T
$(\pi-\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ti}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$	$\text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_{11}$		
$(\pi-\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ti}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$	hellbraun	A, I, M, T
$\text{ZrO}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	farblos	A, I, K
$(\pi-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Zr}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$			

$[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{ZrL}]_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$ L = s. Text	$\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_7$	grün	A, K, T
$[(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{ZrL}]_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$ L = s. Text	$\text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$	braungrün	A, K, T
$\text{VO}[\text{S}_2\text{C-OR}]_3$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	gelborange	A, E, I, K, M, T, X
$\text{Cr}[\text{S}_2\text{C-OR}]_3$	C_2H_5		E EPR-Spektren
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{S}_2\text{C-OR})$	C_2H_5	purpur	A, I
$[(\text{H}_2\text{C}_2)_4\text{N}][\text{Cr}(\text{S}_2\text{CO})[\text{S}_2\text{C-OR}]_2]$ $\text{Mo}_2[\text{S}_2\text{C-OR}]_4$	C_2H_5	rot	A, E, I, K
	C_3H_7	rot	A, E, I, K, T
	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	grün	A, K
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{As}]\{\text{Mo}_2[\text{S}_2\text{C-OR}]_2\}$ $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{S}_2\text{C-OR}]$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	rot	A, I, K
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}[\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]_2]$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	rot	A, I, K
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}[\text{Mo}(\text{CO})[\text{S}_2\text{C-OR}]_2]$	$\text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$	rot	A, I, K
$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}[\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]_2]$	CH_3	rot	A, E, I
$(\pi\text{-C}_2\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	rot	I, K, T
$(\pi\text{-C}_2\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{NO})[\text{S}_2\text{C-OR}]$	C_2H_5	orange	A, I, K
$(\pi\text{-C}_2\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{NO})[\text{S}_2\text{C-OR}]_2$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	orange	A, I, K, T
$(\pi\text{-Allyl})\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	gelborange	A, I, K, T
$(\pi\text{-Allyl})\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}] \cdot \text{phen}$	C_2H_5	rot	A, E, I, K
$(\pi\text{-Allyl})\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}] \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	C_2H_5	orange	A, E, I, K
$\{(\pi\text{-Allyl})\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]_n\}_n \cdot \text{bipy}$ mit n = 1 und 2	C_2H_5	orange	A, E, I, K, T
$\text{M}\{(\pi\text{-Allyl})\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]_2\}$ mit M = Na, K	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	gelborange	A, I, K, T
$\text{Mo}_2\text{X}_2[\text{S}_2\text{C-OR}]_4$ mit X = Br, I	C_2H_5		A, X
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}[\text{MoO}[\text{S}_2\text{C-OR}]_2]$	$\text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$	gelborange	K, X
$\text{W}(\text{CO})_4[\text{S}_2\text{C-OR}]$	C_2H_5		
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}[\text{W}(\text{CO})_4[\text{S}_2\text{C-OR}]_2]$ mit n = 1 und 2	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$	rot, gelb	A, I, K
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}[\text{W}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]_2]$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	rot	A, I, K, X
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}[\text{W}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]_2]$	CH_3		A, E, I

*Weitere Xanthate im Text erwähnt

TABELLE 21 (Fortsetzung)*

Verbindung	R	Farbe	Charakterisierung
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	rot	I, K, T
$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$	orange	I, K, T
$(\pi\text{-Allyl})_2\text{W}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$ -bipy	C_2H_5	rot	A, I, K, T
$\text{W}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{C-OR}]_4$	C_2H_5	braun	A, E, I, T
$\text{W}_2\text{O}_4[\text{S}_2\text{C-OR}]_2$	C_2H_5	bräunlich	A, E, I, T
$\text{W}_2\text{O}_6\text{-S}_4[\text{S}_2\text{C-OR}]_2$	C_2H_5	braun	A, E, I, T
mit $n = 0, 1, 2$			
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}(\text{WO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_7$	gelborange	K
$\text{Mn}[\text{S}_2\text{C-OR}]_2$	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$	gelbbraun	ESR-Spektren
$\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	gelbbraun	A, I, K, M, T
$[(\text{H}_2\text{C})_2\text{P}]_2\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$	gelborange	A, I, K, M, T
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}]_2\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$	tiefgelb	A, I, K, M, T
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}]_2\text{Td}[\text{S}_2\text{C-OR}]_2$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	braun	A, E, I, K, M, X
$\text{Re}(\text{CO})_4[\text{S}_2\text{C-OR}]$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	gelblich	A, I, K, M, T
$\text{Fe}[\text{S}_2\text{C-OR}]_2 \cdot 2\text{DMF}$	C_2H_5	gelb	A, E, I
$\text{Fe}[\text{S}_2\text{C-OR}]_2 \cdot 2\text{L}$	C_6H_{11}	braun	A, E
mit L = Alkohole, Pyridine			
$[\text{R}'_2\text{N}]\text{Fe}[\text{S}_2\text{C-OR}]_2$	C_6H_{11}	braun	A, E
mit $\text{R}' = \text{H}_3\text{C}, \text{H}_5\text{C}_2$ etc.			
$\text{Fe}[\text{S}_2\text{C-OR}]_2$	C_2H_5		T
$\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]_2$	C_2H_5		I
$\text{Fe}(\text{CO})[\text{S}_2\text{C-OR}]_2 \cdot \text{L}$	C_2H_5		I
L = $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ etc.			
$(\pi\text{-C}_4\text{R}_2)\text{Fe}[\text{S}_2\text{C-OR}] \cdot \text{L}$	C_2H_5	violett	A, I, K, T
mit $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$			
L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ etc.			
$(\pi\text{-C}_3\text{R}_3)\text{Fe}(\text{CO})[\text{S}_2\text{C-OR}]$	C_2H_5	orange, braun	A, I, K
mit $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$			
$(\pi\text{-C}_3\text{R}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$	C_2H_5	rotorange	A, I, K, X
mit $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$			
$(\pi\text{-C}_3\text{R}_3)\text{Fe}(\text{CO})[\text{S}_2\text{C-OR}] \cdot \text{L}$	C_2H_5	gelborange	A, I, K, T
mit $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$			
L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$			
$\text{Co}[\text{S}_2\text{C-OR}]_2$	C_6H_5	grün	A, I, K
	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3$	grün	X
	CH_3	gelbbraun	X
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{Co}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C-OR}]$			
$\text{H}_3\text{C-CN}$			

$\{(\text{dmpe})\text{Co}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	C_2H_5	orangerot	X
$\text{K}_3[\text{Co}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3$	grün	E
$\text{K}[\text{Co}[\text{ox}]_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]]$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$	grün	A, E, I, T
$[(\text{H}_2\text{C}_2)_2\text{N}]\{\text{Co}[\text{S}_2\text{CO}]\}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	C_2H_5	blau	A, I, X
$(\pi-\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Co}[\text{S}_2\text{O}-\text{OR}]_2$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	braun	A, I, K, T
$(\pi-\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Co}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	braun	A, I, K, T
$(\pi-\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Co}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]\{\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2\}$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	braun	A, I, K, T
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	C_2H_5	rot	A, T
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2(\text{phen})_3$	C_2H_5	gelbbraun	A, I, K
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2(\text{bipy})_3$	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$	gelbbraun	X
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2(\text{bipy})$	C_2H_5	gelb	X
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2(\text{bipy}) \cdot 2\text{CCl}_4$	C_2H_5	gelb	A, T
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2(\text{dpa}) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	C_2H_5	grün	A, T
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2(\text{en})_3$	C_2H_5	grün	X
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2(\text{phen})$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OCH}_3$	violett	A, T
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{P}]_2\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	rotbraun	X
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{P}(\text{CH}_3)]_2\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	grün, braun	A, E, I
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_3\text{P}](\pi-\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_6$	braun	A, E, I
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_3\text{P}]\text{Ni}(\text{NO})[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$	blau	A, E, I, K, X
$\text{K}[\text{Ni}[\text{ox}]_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]]$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_{11}$	grün	A, I, K, T
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]\{\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_5\}$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_6$	grün	A, E, I
$\text{Ni}[\text{dmg}]\{\text{S}_2\text{C}-\text{OR}\}$	C_2H_5	rot	A, E, I
$\text{Ni}[\text{Hdz}]\{\text{S}_2\text{C}-\text{OR}\}$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_{11}$	braun-grün	A, E, I, K, T
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	$\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	grün	X
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	C_2H_5	braun	A, X
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	C_6H_6	hellgrün	X
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	olivgrün	A, E
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	braunorange	A, E, I, K, T
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	C_2H_5	gelbgrün	A, E, I, K, T
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	C_6H_5	blau	A, E, I, K, T
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	C_2H_5	braun	A, E, I, K, T
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$	braun	A, E, I, K, T
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	$\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	gelb	A, E
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	$\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	gelb	A, E
$[(\text{H}_5\text{C}_4)_2\text{N}]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2\}$	$\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	grün ?	A, E

*Weitere Xanthate im Text erwähnt

TABELLE 21 (Fortsetzung)*

Verbindung	R	Farbe	Charakterisierung
$[(H_5C_6)_2P(R')]_2Ru[S_2C-OR]_2$ mit $R' = CH_3, C_2H_5$ $n = 2$ und 3	CH ₃	gelb	A, K
$[(H_5C_6)_2P(OR')]_2Ru[S_2C-OR]_2$ mit $R' = CH_3, C_2H_5$ $n = 2$ und 3	CH ₃	gelb	A, K
$(\pi-C_3H_5)Ru(CO)[S_2C-OR]$ $[(H_5C_6)_2P]_n(\pi-C_3H_5)Ru[S_2C-OR]$ mit $n = 1$ und 2	C ₂ H ₅ CH ₃ - C ₆ H ₁₁	gelb orange	A, I, K A, I, K
$[(H_5C_6)_2P]_n(\pi-C_3H_7-CH_3)Ru[S_2C-OR]$ mit $n = 1$ und 2	CH ₃ - C ₆ H ₁₁	gelborange	A, I, K
$[(H_5C_6)_2P]_n(\pi-C_3H_7-OCH_3) Ru[S_2C-OR]$ $[(H_5C_6)_2P]_n$ mit $R' = H, CH_3, C_2H_5$	CH ₃ , C ₂ H ₅ C ₂ H ₇	orange gelb	A, I, K I, K
etc. und gemischt			
$[(H_5C_6)_2P-(CH_2)_n-P(C_6H_5)_2]$ $\cdot (\pi-C_3H_7-CH_3)Ru[S_2C-OR]$	CH ₃ , C ₂ H ₅	gelb	A, I, K
$[(H_5C_6)_2P]_2Os[S_2C-OR]_2$	CH ₃ - C ₆ H ₇ CH ₂ - C ₆ H ₅ CH ₃ - C ₆ H ₇ CH ₂ - C ₆ H ₅	gelborange gelborange blau blau	A, E, X A, E A, E, X A, E
$\{[(H_5C_6)_2P]_2Os[S_2C-OR]_2\} [PF_6] \cdot 2H_2O$	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	orange dunkelrot	A, I, K I, K, X
$[(H_5C_6)_2P(C_6H_5)]_2OsCl[S_2C-OR]$ $\{[(H_5C_6)_2P-CH_2]_2P(C_6H_5)_2Rh(CO)_3$ $\cdot [S_2C-OR]_2\} [B(C_6H_5)_3]_0,5 H_2CCl_2$ Pd[S ₂ C-OR] ₂	C ₂ H ₅ C ₆ H ₅ (CH ₃) ₃ C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	orange orange orange orange orange	A, I, K X A A, I, K A, I
$[(H_5C_6)_2P(C_6H_5)]_2PdCl[S_2C-OR]$ $[(H_5C_6)_2As]\{Pd[S_2C-OR]_2\}$ $[(H_5C_6)_2As]\{Pd[S_2C-OR][S_2CO]\}$ Pt[S ₂ C-OR] ₂	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ C ₂ H ₇ C ₂ H ₅	orange orange orange rotorange	K A, I, K

$\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}][\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	C_3H_7		K
$\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}][\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$	C_3H_7		K
$\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}][\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	C_3H_7		K
$[(\text{H}_5\text{C})_4\text{As}][\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2]$	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$	gelb	A, I, K, X
$[(\text{H}_5\text{C})_4\text{As}][\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}][\text{S}_2\text{CO}]]$	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$	orange	A, I, K
$[(\text{H}_5\text{C})_2\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]$	CH_3	weiß	A, I, K, T
$(\text{NC}-\text{CH}_2)_2\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$			
$[(\text{H}_5\text{C})_2\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]$	CH_3	weiß	A, I, K, T
$(\text{F}_3\text{C})\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]$			
$\{(\text{H}_5\text{C})_3\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]\}_2$	$\text{CH}_3-\text{C}_3\text{H}_7$	gelborange	K
	$\text{CH}_7-\text{C}_6\text{H}_5$	gelborange	K
	$\text{CH}_3-\text{C}_3\text{H}_7$		K
$(\text{H}_5\text{C})_3\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]\cdot\text{py}$	$\text{CH}_7-\text{C}_6\text{H}_5$		K

*Weitere Xanthate im Text erwähnt

TABELLE 22 Röntgenkristallographische Daten von Xanthaten der Nebengruppenelemente
(bipy = 4,4'-Bipyridin, dpa = 2,2'-Dipyridinamin, phen = 1,10-Phenanthrolin)

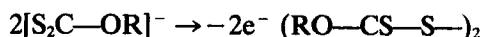
Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Z	Raumgruppe	d_x [g·cm ⁻³]
Cd[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂] ₂ ·phen	15,202	14,793	10,795	88,97	99,79	93,02	4	P $\bar{1}$	1,57
[(H ₅ C ₂) ₂ N][Cd][S ₂ C—OC ₂ H ₄ —OCH ₃] ₂	8,326	21,717	17,698	—	92,28	—	4	P2 ₁ /n	1,447
Cd ₂ [(S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂) ₂] ₂	12,028	19,261	10,864	—	102,60	—	4	P2 ₁ /c	2,048
Hg[S ₂ C—OCH ₃] ₂	10,605	8,003	23,478	—	—	—	8	Pbca	2,766
α -Hg[S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	9,904	6,903	9,104	—	100,21	—	2	P2 ₁	2,40
β -Hg[S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	9,300	6,693	19,585	—	100,94	—	4	P2 ₁ /c	2,456
Hg[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂] ₂	14,226	9,806	21,410	—	100,13	—	8	P2 ₁ /c	2,08
(H ₃ C)Hg[S ₂ C—OCH ₃] ₂	7,102	6,875	14,739	—	—	—	4	Pnma	2,979
(H ₃ C) ₂ Hg[S ₂ C—OCH ₃] ₂	37,73	4,825	12,686	—	101,21	—	8	C2/c	2,542
(H ₅ C ₂)Hg[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂] ₂	13,678	21,347	14,570	—	114,99	—	12	P2 ₁ /a	2,134
(H ₅ C ₂)Hg[S ₂ C—OCH ₃] ₂ ·H ₂ CCl ₂	10,637	12,022	7,692	101,60	98,75	89,96	2	P $\bar{1}$	2,709
VO[S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	15,065	18,540	12,824	—	99,31	—	8	P2 ₁ /n	1,601
Mo ₂ Br ₂ [S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	12,355	8,885	12,835	—	115,18	—	2	P2 ₁ /c	—
Mo ₂ I ₄ [S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	12,538	8,897	13,279	—	115,71	—	2	P2 ₁ /c	—
[(H ₅ C ₂) ₂ P]MoO[S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂] ₂	13,168	13,622	21,737	—	—	—	8	Pbca	1,57
[(H ₅ C ₂) ₂ P] ₂ W(CO) ₂ [S ₂ C—OCH(CH ₃) ₂] ₂	8,775	14,027	11,806	106,09	75,74	109,06	2	P1	1,69
[(H ₅ C ₂) ₂ P]Tc[S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	15,437	—	53,49	—	—	—	12	R3c	1,456
(π -C ₄ H ₅)Fe(CO) ₂ [S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	11,356	10,860	10,116	—	—	—	4	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1,588
[π -C ₅ (CH ₃) ₅]Fe(CO) ₂ [S ₂ C—OC ₂ H ₅] ₂	15,691	15,457	14,308	—	—	—	8	Pbca	1,415
Co[S ₂ C—OC ₂ H ₅ ·2,4,6-(CH ₃) ₃] ₂	8,781	28,595	17,455	—	129,88	—	4	P2 ₁ /c	1,377
[(H ₅ C ₂) ₂ P(C ₂ H ₅)][Co(CO) ₂] ₂ [S ₂ C—OCH ₃] ₂ ·H ₃ C—CN	12,051	16,460	19,858	—	101,46	—	4	P2 ₁ /c	1,257

$\nu_{as}(\text{CS}_2)$	1150–1122 cm^{-1}
$\nu_s(\text{CS}_2)$	1080–1010
$\nu_s(\text{C—O})$	936–922
$\phi(\text{Si—CH}_3)$	903–821
$\delta(\text{Si—O})$	570–490.

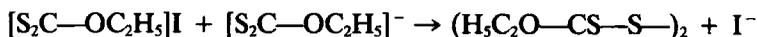
Die in Wasser gelösten Trimethylsilylxanthate $\text{M}[\text{S}_2\text{C—OSi}(\text{CH}_3)_3]$ zersetzen sich bei 25 °C mit einer Halbwertszeit von³¹⁷

M = Li	Na	K	Rb	Cs
100	76	21	16	23 min.

Eine charakteristische Eigenschaft der Xanthate ist ihre leichte Oxydierbarkeit zu Dixanthogenen (= Bis(alkoxythiocarbonyl)disulfane):¹



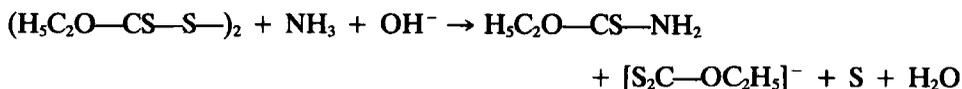
Die Kinetik und der Mechanismus der Reaktion von Ethylxanthat-Ionen mit Iod in Wasser wurde mit spektralphotometrischen Methoden untersucht.³⁸² Die Oxydation findet in zwei Teilschritten statt:



Der erste Teilschritt ist eine schnelle Reaktion mit der Gleichgewichtskonstanten $K \geq 10^7$, für den zweiten Teilschritt wurde die Geschwindigkeitskonstante bei 25 °C zu $k = 9,1 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt.³⁸²

Neben der Synthese von Dixanthogenen wurde auch ihre Zersetzung untersucht: z.B. Zersetzung von Butyldixanthogen in Gegenwart von Cetyltrimethylammoniumbromid bei einem pH-Wert von 10,5.³⁸⁴

Die Umsetzung von Ethyldixanthogen mit wäßriger NH_3 -Lösung führt zum Xanthogenamid:³⁸⁵



Dixanthogene eignen sich auch zur Darstellung von Xanthaten, indem ein Metall (In, Sn, Pb, Bi) durch einstufige elektrochemische Oxydation in Gegenwart einer acetonischen Lösung von z.B. $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O—CS—S—})_2$ in das entsprechende Xanthat übergeführt wird.³²⁶ Die Umsetzung von CuCl mit dem Dixanthogen $(\text{H}_3\text{C—H}_4\text{C}_6\text{O—CS—S—})_2$ in CS_2 liefert gelborange gefärbtes, polymeres $\text{CuCl}(\text{H}_3\text{C—H}_4\text{C}_6\text{O—CS—S—})_2$, dessen Kristallstruktur bestimmt wurde.³⁸⁶ Die Verwendung von Dixanthogenen in der analytischen Chemie wird am Ende dieses Kapitels beschrieben.

In den beiden isomorphen Xanthaten $\text{M}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_3$ mit $\text{M} = \text{Ga, In}$ sind die M-Atome von 6 S-Atomen aus den drei symmetrischen Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Atomabstände und Winkel im $\text{S}_2\text{C—O}$ -Teil betragen:³²⁴

	M = Ga	M = In
M—S(1)	2,465 Å	2,622 Å
M—S(2)	2,405 Å	2,574 Å
C—S(1)	1,678 Å	1,693 Å
C—S(2)	1,704 Å	1,705 Å
C—O	1,305 Å	1,311 Å
∠S(1)—C—S(2)	118,9°	121,9°
∠S(1)—C—O	125,2°	123,7°
∠S(2)—C—O	115,7°	114,4°

Im $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Tl}[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]$ liegt ein nahezu planarer Vierring im TlS_2C -Gerüst vor. Das Tl-Atom besitzt insgesamt die Koordinationszahl 7, wobei vier S- und ein O-Atom die Basisfläche einer stark verzerrten pentagonalen Bipyramide ausbilden. Folgende Dimensionen werden angegeben:³²⁸

Tl—C	2,07 und 2,10 Å	∠C—Tl—C	170,9°
Tl—S(1)	2,98 Å	∠S(1)—Tl—S(2)	62,6°
Tl—S(2)	2,96 Å	∠S(1)—C—S(2)	121,9°
C—S(1)	1,80 Å		
C—S(2)	1,73 Å		
C—O	1,29 Å		

In den Diphenylgermanium(IV)-dixanthaten^{329,330} bzw. Triphenylgermanium(IV)-xanthaten³³⁰ sind die Ge-Atome verzerrt tetredrisch koordiniert von zwei C- und zwei S-Atomen bzw. von drei C- und einem S-Atom:

	$(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{Ge}[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]_2$ ³²⁹	$(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{Ge}[\text{S}_2\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ ³³⁰
Ge—C	1,918 Å	1,939 und 1,927 Å
Ge—S	2,262 Å	2,251 und 2,252 Å
C—S(1)	1,76 Å	1,75 und 1,77 Å
C—S(2)	1,62 Å	1,61 und 1,60 Å
C—O	1,33 Å	1,35 und 1,34 Å
∠S(1)—C—S(2)	120,4°	119,7°
∠S(1)—C—O	111,9°	113,9°
∠S(2)—C—O	127,7°	126,4°

	$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{Ge}[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]$ ³³⁰	$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{Ge}[\text{S}_2\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2]$ ³³⁰
Ge—C	1,94, 1,92, 1,94 Å	1,939, 1,930, 1,941 Å
Ge—S	2,249 Å	2,272 Å
C—S(1)	1,78 Å	1,729 Å
C—S(2)	1,57 Å	1,629 Å
C—O	1,34 Å	1,34 Å
∠S(1)—C—S(2)	122°	119,7°
∠S(1)—C—O	107°	113,9°
∠S(2)—C—O	130°	126,4°

Von Zinn(II)-xanthaten ist lediglich die Struktur von $\text{Sn}[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]_2$ beschrieben worden.³³¹ In dieser Verbindung ist das Sn-Atom von vier S-Atomen aus den beiden Liganden (I und II) in pseudo-trigonal bipyramidaler Geometrie umgeben, wobei das nichtbindende Elektronenpaar des Sn-Atoms eine äquatoriale Stellung einnimmt. Folgende Dimensionen der Liganden werden angegeben ($\text{Sn—S} = 2,603\text{--}2,813 \text{ \AA}$):³³¹

	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,707 Å	1,662 Å
C—S(2)	1,695 Å	1,672 Å
C—O	1,322 Å	1,320 Å
\sphericalangle S(1)—C—S(2)	122,9°	122,6°
\sphericalangle S(1)—C—O	114,9°	112,6°
\sphericalangle S(2)—C—O	122,8°	124,8°

Im $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$ ist das Sn-Atom verzerrt oktaedrisch von zwei C-Atomen aus den beiden H_3C -Gruppen und von vier S-Atomen aus zwei Xanthat-Liganden (I und II) mit $\text{Sn—C} = 2,111 \text{ \AA}$ und $\sphericalangle\text{C—Sn—C} = 130,1^\circ$ umgeben. Die Abstände und Winkel betragen:³³⁶

	Ligand I	Ligand II
Sn—S(1)	2,486 Å	2,501 Å
Sn—S(2)	3,088 Å	3,151 Å
C—S(1)	1,744 Å	1,745 Å
C—S(2)	1,626 Å	1,640 Å
C—O	1,346 Å	1,307 Å
\sphericalangle S(1)—C—S(2)	124,7°	123,7°
\sphericalangle S(1)—C—O	109,5°	109,7°
\sphericalangle S(2)—C—O	125,7°	126,7°

Im $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ ist das Sn-Atom trapezförmig von vier S-Atomen aus den beiden Xanthat-Liganden (I und II) in planarer Geometrie umgeben, zwei H_5C_6 -Gruppen ergänzen mit $\text{Sn—C} = 2,125$ und $2,132 \text{ \AA}$, $\sphericalangle\text{C—Sn—C} = 128,6^\circ$ zu einer verzerrt oktaedrischen Koordination:³⁴⁰

	Ligand I	Ligand II
Sn—S(1)	2,482 Å	2,500 Å
Sn—S(2)	3,179 Å	3,067 Å
C—S(1)	1,747 Å	1,733 Å
C—S(2)	1,652 Å	1,663 Å
C—O	1,320 Å	1,320 Å
\sphericalangle S(1)—C—S(2)	123,7°	123,3°
\sphericalangle S(1)—C—O	108,9°	110,6°
\sphericalangle S(2)—C—O	127,5°	126,1°

Verzerrt tetraedrisch koordiniert ist das Sn-Atom im $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{Sn}[\text{S}_2\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2]$ von drei C- und einem S-Atom mit $\text{Sn—C} = 2,126\text{--}2,136 \text{ \AA}$ und $\text{Sn—S} = 2,445 \text{ \AA}$. Die Dimensionen des Xanthat-Liganden betragen:³³⁹

C—S(1)	1,748 Å	∠S(1)—C—S(2)	120,8°
C—S(2)	1,636 Å	∠S(1)—C—O	111,6°
C—O	1,310 Å	∠S(2)—C—O	127,5°.

Im $(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{Sn}[\text{S}_2\text{C—O—}(\text{CH}_2)_2\text{—OCH}_3]$ liegen zwei unabhängige Moleküle (1 und 2) in der asymmetrischen Einheit vor, wobei in jedem Molekül das Sn-Atom verzerrt tetraedrisch von drei C- und einem S-Atom umgeben ist:³⁴²

	Molekül 1	Molekül 2
Sn—C	2,11–2,13 Å	2,13–2,14 Å
Sn—S(1)	2,456 Å	2,457 Å
C—S(1)	1,73 Å	1,74 Å
C—S(2)	1,61 Å	1,63 Å
C—O	1,34 Å	1,34 Å
∠S(1)—C—S(2)	121,6°	121,1°
∠S(1)—C—O	111,8°	113,4°
∠S(2)—C—O	126,6°	125,5°.

Mit Hilfe der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie wurden die gemischten Halogenide und Xanthate von Zinn(IV) des Typs $\text{SnX}_n[\text{S}_2\text{C—OR}]_{4-n}$ mit $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$, $n = 0-3$ und $\text{R} = \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$ ausführlich untersucht.³³³

In den Xanthaten $\text{SnX}_2[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$ mit $\text{X} = \text{Cl,}^{335} \text{Br,}^{334} \text{I}^{334}$ ist das Sn-Atom verzerrt oktaedrisch von zwei X- und vier S-Atomen aus den beiden Xanthat-Liganden (I und II) umgeben, Für die Xanthat-Gerüste wurden folgende Dimensionen ermittelt:

	$\text{SnCl}_2[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$ ³³⁵		$\text{SnBr}_2[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$ ³³⁴	$\text{SnI}_2[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$ ³³⁴	
	Ligand I	Ligand II	Ligand I und II	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,725 Å	1,712 Å	1,708 Å	1,709 Å	1,711 Å
C—S(2)	1,679 Å	1,658 Å	1,690 Å	1,674 Å	1,685 Å
C—O	1,304 Å	1,341 Å	1,305 Å	1,319 Å	1,310 Å
∠S(1)—C—S(2)	121,0°	122,3°	121,0°	121,4°	120,8°
∠S(1)—C—O	114,8°	115,2°	117,1°	115,0°	114,6°
∠S(2)—C—O	124,2°	122,3°	121,8°	123,7°	124,5°

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ entsteht sowohl bei der Umsetzung von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SnCl}_2$ mit $\text{K}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ als auch bei der mit $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$. Als zweites Produkt bildet sich $(\text{H}_3\text{C})_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$, dessen Struktur bestimmt wurde.³⁴³

Im $(\text{H}_3\text{C}_6)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2]$ ist das Sn-Atom in Form einer verzerrten trigonalen Pyramide pentakoordiniert von zwei C-, zwei S- und einem Cl-Atom ($\text{Sn—C} = 2,124$ und $2,127$ Å, $\text{Sn—Cl} = 2,426$ Å, $\text{Sn—S(1)} = 2,450$ Å, $\text{Sn—S(2)} = 2,826$ Å, $\angle\text{S(1)—Sn—S(2)} = 67,8^\circ$). Die Abstände und Winkel im Xanthat-Liganden betragen:³³⁷

C—S(1)	1,739 Å	∠S(1)—C—S(2)	121,3°
C—S(2)	1,675 Å	∠S(1)—C—O	111,6°
C—O	1,313 Å	∠S(2)—C—O	127,1°.

Neue Untersuchungen über Blei(II)-xanthate liegen in der Literatur vor. Im $\text{Pb}[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}_3]_2$ ist das Pb-Atom derart verzerrt oktaedrisch von 6 S-Atomen umgeben ($\text{Pb}-\text{S} = 2,92-3,01 \text{ \AA}$), daß zwei $\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}_3$ -Liganden zwei Pb-Atome unter Ausbildung polymerer Ketten ($\angle \text{Pb}-\text{S}-\text{Pb} = 89,9^\circ$) verbinden. Die Dimensionen der Xanthat-Liganden betragen:³⁴⁵

C—S(1)	1,82 Å	$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(2)$	126°
C—S(2)	1,63 Å	$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{O}$	109°
C—O	1,27 Å	$\angle \text{S}(2)-\text{C}-\text{O}$	125°.

Im $\text{Pb}[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{phen}$ ist das Pb-Atom siebenfach von fünf S- und zwei N-Atomen koordiniert (phen = 1,10-Phenanthrolin; $\text{Pb}-\text{S} = 2,917-3,185 \text{ \AA}$ und $\text{Pb}-\text{N} = 3,562$ und $2,671 \text{ \AA}$). Die Abstände und Winkel in den beiden Xanthat-Liganden (I und II) sind:³⁴⁶

	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,664 Å	1,688 Å
C—S(2)	1,688 Å	1,696 Å
C—O	1,347 Å	1,314 Å
$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(2)$	125,82°	121,81°
$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{O}$	121,50°	123,53°
$\angle \text{S}(2)-\text{C}-\text{O}$	112,67°	114,64°

Im $[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}][\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]$ liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Anionen (A und B) vor mit den Dimensionen:³⁴⁸

	Anion A	Anion B
C—S(1)	1,686 Å	1,657 Å
C—S(2)	1,688 Å	1,678 Å
C—O	1,342 Å	1,397 Å
$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(2)$	125,7°	127,4°
$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{O}$	121,4°	120,8°
$\angle \text{S}(2)-\text{C}-\text{O}$	112,9°	111,8°

Blaßgelbes Guanidiniummethylxanthat $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]$ entsteht bei der Umsetzung einer Lösung von Guanidin in Ethanol mit Kohlenstoffdisulfid bei 20 °C.⁸²

In den Arsen(III)-xanthaten $\text{As}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_3$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ ³⁴⁹, C_2H_5 ³⁵² und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ³⁵¹ ist das As-Atom von 6 S-Atomen aus den drei kristallographisch identischen Xanthat-Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert mit den Abständen und Winkeln:

	$\text{As}[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}_3]_3$ ³⁴⁹	$\text{As}[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_3$ ³⁵²	$\text{As}[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ ³⁵¹
As—S(1)	2,298 Å	2,307 Å	2,305 Å
As—S(2)	2,992 Å	2,956 Å	2,978 Å
C—S(1)	1,745 Å	1,744 Å	1,732 Å
C—S(2)	1,631 Å	1,641 Å	1,640 Å
C—O	1,313 Å	1,320 Å	1,330 Å
$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(2)$	123,4°	123,1°	123,7°
$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{O}$	109,3°	110,1°	109,3°
$\angle \text{S}(2)-\text{C}-\text{O}$	127,3°	126,8°	126,9°

$\text{Sb}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_3 \cdot 0,5$ bipy ist aufgebaut aus isolierten $\text{Sb}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_3$ -Molekülen und einer "halben" 4,4'-Bipyridin-Molekel (bipy), die annähernd im Symmetriezentrum der Zelle lokalisiert ist und keine Wechselwirkung mit dem Xanthat eingeht.³⁵⁴ Das Sb-Atom ist stark verzerrt oktaedrisch von 6 S-Atomen der drei Xanthat-Liganden (I, II und III) umgeben. Folgende Abstände und Winkel werden angegeben:³⁵⁴

	Ligand I	Ligand II	Ligand III
Sb—S(1)	2,477 Å	2,615 Å	2,612 Å
Sb—S(2)	3,091 Å	2,892 Å	2,878 Å
C—S(1)	1,738 Å	1,719 Å	1,731 Å
C—S(2)	1,647 Å	1,663 Å	1,665 Å
C—O	1,327 Å	1,324 Å	1,307 Å
\sphericalangle S(1)—Sb—S(2)	64,19°	65,22°	65,23°
\sphericalangle S(1)—C—S(2)	125,1°	123,4°	121,8°
\sphericalangle S(1)—C—O	109,1°	113,0°	112,8°
\sphericalangle S(2)—C—O	125,8°	123,6°	125,4°

Ebenfalls verzerrt oktaedrisch von 6 S-Atomen aus den drei asymmetrischen Xanthat-Liganden koordiniert ist das Sb-Atom in $\text{Sb}[\text{S}_2\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$. Folgende Dimensionen wurden ermittelt:³⁵¹

Sb—S(1)	2,508 Å		
Sb—S(2)	3,006 Å		
C—S(1)	1,731 Å	\sphericalangle S(1)—C—S(2)	123,6°
C—S(2)	1,655 Å	\sphericalangle S(1)—C—O	110,8°
C—O	1,304 Å	\sphericalangle S(2)—C—O	125,6°

Im $\text{SbBr}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$ ist das Sb-Atom verzerrt oktaedrisch von zwei Br- und vier S-Atomen aus den beiden Xanthat-Liganden (I und II) derart umgeben, daß das Br-Atom als Brücke zwischen zwei Sb-Atomen mit $\text{Sb—Br} = 2,780$ und $3,269$ Å fungiert, woraus polymere Spezies resultieren. Atomabstände und Winkel:³⁵⁵

	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,732 Å	1,719 Å
C—S(2)	1,678 Å	1,683 Å
C—O	1,284 Å	1,291 Å
\sphericalangle S(1)—C—S(2)	118,8°	122,4°
\sphericalangle S(1)—C—O	114°	113°
\sphericalangle S(2)—C—O	127°	124°

Die gelben Xanthate $(\text{H}_3\text{C})\text{Sb}[\text{S}_2\text{C—OR}]_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ wurden sowohl durch Reaktion von $(\text{H}_3\text{C})\text{SbBr}_2$ mit dem entsprechenden Natriumxanthat bei -78 °C in absolutem Alkohol als auch durch Umsetzung des Alkoxids $(\text{H}_3\text{C})\text{Sb}[\text{OR}]_2$ mit CS_2 hergestellt.³⁵⁷ Im $(\text{H}_3\text{C})\text{Sb}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$ liegt eine pentagonal-pyramidale bzw. bei Einbeziehung des freien Elektronenpaares eine pentagonal-bipyramidale Koordination vor ($\text{Sb—S} = 2,581-2,904$ Å, Sb—C

= 2,159 Å). Für die beiden Xanthat-Liganden (I und II) werden folgende Angaben gemacht:³⁵⁷

	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,664 Å	1,705 Å
C—S(2)	1,700 Å	1,713 Å
C—O	1,50 Å	1,45 Å
∠S(1)—C—S(2)	122,7°	120,6°
∠S—C—O	keine Angaben	

Aus dem Festkörper-¹³C—NMR-Spektrum (CPMAS) von Bi[S₂C—OC₂H₅]₃ wurde geschlossen, daß von dieser Verbindung zwei Modifikationen existieren.³¹⁹

Das Bi-Atom in Bi[S₂C—OCH(CH₃)₂]₃ ist siebenfach von S-Atomen koordiniert, Dabei stammen 6 S-Atome von drei asymmetrischen Xanthat-Liganden (I und II), wobei zwei Liganden identisch sind. Ein weiteres S-Atom (2') stammt von einem Nachbar-Anion, verbindet zwei Bi-Atome und bildet Brücken aus, so daß eine polymere Struktur vorliegt.^{351,358} Folgende Abstände und Winkel werden angegeben:³⁵¹

	Ligand I	Ligand II
Bi—S(1)	2,825 Å	2,682 Å
Bi—S(2)	3,175 Å	2,926 Å
Bi—S(2')	2,842 Å	
C—S(1)	1,65 Å	1,711 Å
C—S(2)	1,72 Å	1,66 Å
C—O	1,31 Å	1,32 Å
∠S(1)—C—S(2)	123,4°	123,4°
∠S(1)—C—O	123,9°	112,3°
∠S(2)—C—O	112,8°	124,3°

Im [(H₅C₂)₄N]{Bi[S₂C—OC₂H₅]₄} ist das Bi-Atom dodekaedrisch von 8 S-Atomen aus den vier Liganden (I–IV) umgeben (Bi—S = 2,803–2,972 Å, ∠S—Bi—S = 61,1–62,2°). Die Dimensionen in den vier Xanthat-Liganden betragen:³⁶⁴

	Ligand I	Ligand II	Ligand III	Ligand IV
C—S(1)	1,73 Å	1,62 Å	1,69 Å	1,67 Å
C—S(2)	1,62 Å	1,77 Å	1,65 Å	1,68 Å
C—O	1,34 Å	1,32 Å	1,36 Å	1,37 Å
∠S(1)—C—S(2)	122°	123°	125°	124°
∠S(1)—C—O	113°	120°	112°	113°
∠S(2)—C—O	125°	117°	123°	123°

(H₃C)Bi[S₂C—OR]₂ mit R = CH₃ – C₃H₇ entsteht bei der Umsetzung von (H₃C)Bi[OR]₂ in absolutem Alkohol mit CS₂ bei 35 °C.³⁶⁰ Das farblose Methylxanthat (H₃C)Bi[S₂C—OCH₃]₂ reagiert in Benzol mit [(π-C₅H₅)Fe(CO)₂]₂ unter Spaltung der C-Bi-Bindung und Bildung von violetterm (π-C₅H₅)(CO)₂ FeBi[S₂C—OCH₃]₂.³⁶⁵ (H₃C)₂BiBr reagiert mit Na[S₂C—OR] in Alkohol bei –78

°C zum gelblich gefärbten $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Bi}[\text{S}_2\text{C—OR}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$). Die Xanthate zersetzen sich in Lösung nach³⁶¹



Im $(\text{H}_3\text{C}_6)\text{Bi}[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]_2$ ist das Bi-Atom verzerrt tetragonal-pyramidal von einem C- und vier S-Atomen aus den beiden Xanthat-Liganden (I und II) umgeben, wobei das freie Elektronenpaar am Bi-Atom zur oktaedrischen Koordination ergänzt; Dimensionen:³⁶²

	Ligand I	Ligand II
Bi—C	2,25 Å	
Bi—S(1)	2,649 Å	2,670 Å
Bi—S(2)	2,961 Å	3,079 Å
C—S(1)	1,73 Å	1,69 Å
C—S(2)	1,64 Å	1,67 Å
C—O	1,32 Å	1,32 Å

Das Koordinationspolyeder um das Bi-Atom in $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{Bi}[\text{S}_2\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2]$ läßt sich unter Einbeziehung des freien Elektronenpaars am Bi-Atom als gestörte trigonale Bipyramide beschreiben. Das Bi-Atom ist umgeben von zwei C- und zwei S-Atomen aus zwei Xanthat-Liganden, die als zweizählige Liganden wirken und zwei Bi-Atome verbinden ($\text{Bi—C} = 2,24$ und $2,26$ Å; $\text{Bi—S}(2) = 2,66$ Å, $\text{Bi—S}(1') = 3,23$ Å). Atomabstände und Winkel in den Xanthat-Liganden:³⁶³

C—S(1)	1,65 Å	$\angle \text{S}(1)—\text{C—S}(2)$	121,5°
C—S(2)	1,72 Å	$\angle \text{S}(1)—\text{C—O}$	125,4°
C—O	1,35 Å	$\angle \text{S}(2)—\text{C—O}$	113,1°

Bei den Chalkogen(II)-xanthaten $\text{M}[\text{S}_2\text{C—OR}]_2$ mit $\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ wird anhand von Literaturwerten über die Asymmetrie von M—S-Bindungen und über mögliche M—O-Wechselwirkungen diskutiert.³⁶⁷

Die gelben Schwefelxanthate $\text{S}_x[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]_2$ mit $x = 1$ bzw. 2 (= Bis(methoxythiocarbonyl)sulfane) entstehen bei der Umsetzung von $\text{K}[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]$ mit SCl_2 bzw. S_2Cl_2 in Benzol. Die in Trichlormethan- d_1 gelösten Verbindungen zeigen in den ^{13}C -NMR-Spektren Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}}(\text{S}_2\text{C}) = 209,2$ ppm ($x = 1$) bzw. 208,2 ppm ($x = 2$).³⁶⁶ Von den isomeren Bis[(methylthio)carbonyl]sulfanen $\text{S}_x[\text{S—CO—SCH}_3]_2$ mit $x = 1$ und 2 liegen Röntgenstrukturanalysen vor.³⁶⁷

Die Struktur einer weiteren Modifikation von $\text{Te}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$ wurde bestimmt.³⁹⁶ In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle ist das Te-Atom planar von vier S-Atomen aus zwei Xanthat-Liganden (I und II) umgeben ($\text{Te—S} = 2,481$ – $2,948$ Å); Dimensionen in den Liganden:³⁶⁹

	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,734 Å	1,716 Å
C—S(2)	1,650 Å	1,653 Å
C—O	1,293 Å	1,334 Å

$\angle \text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	121,4°	123,6°
$\angle \text{S}(1)\text{—C—O}$	111,0°	110,3°
$\angle \text{S}(2)\text{—C—O}$	127,5°	126,1°

In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle von $\text{Te}[\text{S}_2\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ liegen zwei unterschiedliche Moleküle (A und B) vor. Jedes Te-Atom ist nahezu planar von vier S-Atomen aus den zwei Xanthat-Liganden (I und II) koordiniert. Folgende Abstände und Winkel wurden ermittelt:³⁷⁰

	Molekül A		Molekül B	
	Ligand I	Ligand II	Ligand I	Ligand II
Te—S(1)	2,483 Å	2,497 Å	2,487 Å	2,487 Å
Te—S(2)	2,877 Å	2,881 Å	2,906 Å	2,920 Å
C—S(1)	1,74 Å	1,72 Å	1,70 Å	1,72 Å
C—S(2)	1,64 Å	1,64 Å	1,64 Å	1,66 Å
C—O	1,32 Å	1,33 Å	1,35 Å	1,33 Å
$\angle \text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	121,5°	122,4°	123,4°	121,6°
$\angle \text{S}(1)\text{—C—O}$	111,0°	111,7°	111,3°	111,8°
$\angle \text{S}(2)\text{—C—O}$	127°	126°	125°	127°

Im $\text{Te}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2 \cdot 0,5$ bipy (bipy = 4,4'-Bipyridin) ist das Te-Atom bei Berücksichtigung seines freien Elektronenpaars pentagonal-bipyramidal von vier S-Atomen aus den beiden Xanthat-Liganden (I und II) und einem N-Atom umgeben (Te—S = 2,548–2,839 Å, Te—N = 2,892 Å); Dimensionen in den Liganden:³⁷¹

	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,707 Å	1,679 Å
C—S(2)	1,65 Å	1,70 Å
C—O	1,33 Å	1,31 Å
$\angle \text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	121,6°	120,7°
$\angle \text{S}(1)\text{—C—O}$	112,5°	125,3°
$\angle \text{S}(2)\text{—C—O}$	125,9°	114,0°

Im $\text{TeBr}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ ist das Te-Atom nahezu planar von zwei S- und zwei Br-Atomen umgeben. Das Br-Atom verbindet dabei zwei Te-Atome, so daß eine Te—Br—Helixanordnung resultiert (Te—S = 2,471 und 2,524 Å, Te—Br = 2,895 und 3,052 Å, $\angle \text{Te—Br—Te} = 79,31^\circ$, $\angle \text{Br—Te—Br} = 79,31^\circ$). Folgende Dimensionen werden für den Xanthat-Liganden angegeben:³⁷²

C—S(1)	1,697 Å	$\angle \text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	116,6°
C—S(2)	1,713 Å		
C—O	1,270 Å		

Im gemischten Xanthat-Dithiocarbamat-Komplex $\text{Te}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5][\text{S}_2\text{C—N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ist das Te-Atom von vier S-Atomen aus den beiden unsymmetrisch chelatierenden Liganden umgeben (Te—S = 2,489–2,911 Å); Dimensionen im Xanthat-Liganden:³⁴⁴

C—S(1)	1,70 Å	∠S(1)—C—S(2)	122,6°
C—S(2)	1,670 Å	∠S(1)—C—O	113,3°
C—O	1,33 Å	∠S(2)—C—O	124,1°

In den Xanthaten $(R'O-H_4C_6)Te[S_2C-OCH_3]$ mit $R' = H_3C^{378}$ und $H_5C_2^{379}$ ist das Te-Atom von einem C- und einem S-Atom koordiniert. Für die Moleküle wurden folgende Atomabstände und Winkel ermittelt:

	$(H_3CO-H_4C_6)$ $Te[S_2C-OCH_3]^{378}$	$(H_5C_2O-H_4C_6)$ $Te[S_2C-OCH_3]^{379}$
Te—C	2,114 Å	2,110 Å
Te—S(2)	2,404 Å	2,404 Å
C—S(1)	1,632 Å	1,631 Å
C—S(2)	1,749 Å	1,744 Å
C—O	1,451 Å	1,305 Å
∠C—Te—S(2)	97,24°	96,53°
∠S(1)—C—S(2)	117,8°	118,2°
∠S(1)—C—O	127,0°	126,4°
∠S(2)—C—O	115,2°	115,4°

Gelblich gefärbte Tellur(IV)-xanthate $(H_3C)_2Te[S_2C-OR]_2$ mit $R = CH_3 - C_3H_7$ entstehen sowohl bei der Umsetzung von $(H_3C)_2TeI_2$ mit $Na[S_2C-OR]$ in Alkohol bei 0 °C als auch bei der von $(H_3C)_2Te[OR]_2$ mit CS_2 in Benzol.³⁷³ Im $(H_3C)_2Te[S_2C-OCH_3]_2$ ist bei Berücksichtigung der vier kürzesten Abstände das Te-Atom trigonal-bipyramidal von zwei C-Atomen und vier S-Atomen aus zwei $[S_2C-OCH_3]$ -Gruppen (Ligand I und II) umgeben, wobei zwei S-Atome die axialen Positionen einnehmen und die beiden C-Atome und das freie Elektronenpaar äquatoriale Positionen besetzen (Te—C = 2,111 und 2,135 Å); folgende Dimensionen werden angegeben:³⁷³

	Ligand I	Ligand II
Te—S(1)	2,680 Å	2,566 Å
Te—S(2)	3,352 Å	3,303 Å
C—S(1)	1,721 Å	1,743 Å
C—S(2)	1,642 Å	1,621 Å
C—O	1,344 Å	1,337 Å
∠S(1)—C—S(2)	126,2°	125,6°

Im farblosen Tellur(IV)-xanthat $(dhbd)Te[S_2C-OC_2H_5]_2$ ($dhbd = 1,3$ -Dihydrobenzo-2,2-diyl H_8C_8) sind zwei Methylen-C-Atome von H_8C_8 und zwei Xanthat-Liganden (I und II) an das Te-Atom gebunden. Je ein S-Atom aus den beiden $[S_2C-OC_2H_5]$ -Gruppen überbrückt zwei Te-Atome, so daß ein Dimeres entsteht (Te—C = 2,125 und 2,143 Å, Te—S = 2,642 und 3,322 Å sowie 2,641 und 3,272 Å). Abstände und Winkel in den Xanthat-Liganden:³⁸⁰

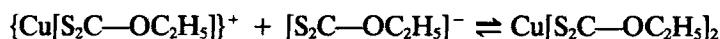
	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,727 Å	1,724 Å
C—S(2)	1,646 Å	1,644 Å
C—O	1,327 Å	1,338 Å
∠S(1)—C—S(2)	124,9°	125,9°
∠S(1)—C—O	109,8°	110,0°
∠S(2)—C—O	125,3°	124,2°

Die Reaktionen von $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{TeCl}$ mit $\text{Na}[\text{S}_2\text{C—OR}]$ in absolutem Alkohol bei 0°C und von $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{Te}[\text{OR}]$ mit CS_2 bei 0°C in H_2CCl_2 oder CCl_4 führen zu gelb gefärbtem $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{Te}[\text{S}_2\text{C—OR}]$. Hergestellt wurden die Xanthate mit $\text{R} = \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$.³⁷⁶ Sie zersetzen sich bei erhöhten Temperaturen nach



Über Xanthate der *Nebengruppenelemente* liegen Übersichtsartikel vor, die die Bildung und Umwandlung von Rhodium(III)-Komplexen,²⁹⁹ Photoelektronenspektren,³⁸⁸ Verflüchtigung³⁸⁹ und ihr thermochemisches Verhalten³⁹⁰ behandeln.

Die Umsetzung von Cu^{2+} -Ionen mit $[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]^-$ -Ionen in Wasser wurde mit Elektronenabsorptions- und Infrarotspektren sowie mit polarographischen Methoden und Trübungsmessungen über einen breiten Konzentrationsbereich (10^{-2} bis 10^{-6} M) bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Im sauren und neutralen Bereich liegen folgende Gleichgewichte vor:³⁹¹



Der Befund, daß sich $\text{Cu}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ in Gegenwart von ethanolischen $\text{Na}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ -Lösungen unter Bildung von $\{\text{Cu}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2\}^-$ auflöst,⁴⁶⁰ konnte durch neuere Untersuchungen³²⁰ widerlegt werden. Durch Zersetzung der $\text{Na}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ -Lösung entstehen $[\text{S}_2\text{CS}]^{2-}$ -Ionen, die mit dem Kupfer(I)-ethylxanthat zu löslichen $\{\text{Cu}[\text{S}_2\text{CS}]\}^-$ -Ionen reagieren.³²⁰

EPR-Untersuchungen von $\text{Cu}[\text{S}_2\text{C—OR}]_2$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_8\text{H}_{15}, \text{Cellulose}$ wurden in Lösung, in "gefrorenem Glas" und in magnetischer Verdünnung mit $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—OR}]_2$ durchgeführt.³⁹⁴

Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde die Rotation um die C—O-Bindung von in Trichlormethan gelöstem $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Au}[\text{S}_2\text{C—OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]$ zwischen -60°C und -38°C untersucht und die Aktivierungsparameter bei der Koaleszenztemperatur (-50°C) bestimmt:³⁹⁵ $\Delta G^\ddagger = 49 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 48 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = 6,4 \pm 4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1}$.

Bei den Xanthaten des Typs $\text{M}[\text{S}_2\text{C—OR}]_2$ mit $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ wird anhand von Literaturdaten über die Asymmetrie von M—S-Bindungen und über mögliche M—O-Wechselwirkungen diskutiert.³⁸⁷

Die Bildungskonstanten β_3 von $\{M[S_2C-OR]_3\}^-$ mit $M = Zn, Cd$ in einem Wasser/*N,N*-Dimethylformamid-Gemisch (1:1) wurden bei 25 °C ermittelt; folgende Werte für $\log \beta_3$ werden angegeben:³¹⁵

R =	CH ₃	C ₂ H ₅	ⁿ C ₃ H ₇	CH(CH ₃) ₂	ⁿ C ₄ H ₉	CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃
M = Zn	8,05	8,93	9,00	10,15	9,04	9,20
M = Cd	12,86	13,87	13,94	14,55	14,04	14,04

Für folgende Xanthato-Komplexe wurden die globalen Bildungskonstanten β_n und die thermodynamischen Parameter in 0,06–1,00 M wäßrigen Lösungen mit Hilfe von polarographischen Methoden bei 25 °C bestimmt (Mittelwerte für die Reihe R = CH₃ - C₃H₁₁, C₆H₁₁).³⁹⁸

	$\{Zn[S_2C-OR]_3\}^-$	$\{Cd[S_2C-OR]_4\}^{2-}$	$\{Hg[S_2C-OR]_3\}^-$
$\log \beta_n =$	6,70	12,88	44,79
$\bar{H} =$	$-1,7 \cdot 10^4$	$-2,76 \cdot 10^4$	$-5,49 \cdot 10^4 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\bar{G} =$	$-0,908 \cdot 10^4$	-1,75	$-6,132 \cdot 10^4 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\bar{S} =$	-29,34	-34,25	$-21,45 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$

Der Existenzbeweis von $\{M[S_2C-OCH(CH_3)_2]_3\}^-$ mit $M = Cd$ bzw. Hg in Dichlormethan konnte mit ¹¹³Cd-NMR bzw. ¹⁹⁹Hg-NMR-Spektren erbracht werden.³⁹⁹

Im $Cd[S_2C-OCH(CH_3)_2]_2 \cdot \text{phen}$ (phen = 1,10-Phenanthrolin) ist das Cd-Atom verzerrt oktaedrisch von vier S-Atomen aus den beiden Xanthat-Liganden (I und II) und zwei N-Atomen umgeben (Cd-S = 2,634–2,732 Å, Cd-N = 2,374 und 2,386 Å). In den Xanthat-Liganden betragen die Abstände und Winkel:³⁴⁶

	Ligand I	Ligand II
C-S(1)	1,679 Å	1,704 Å
C-S(2)	1,671 Å	1,632 Å
C-O	1,341 Å	1,359 Å
$\sphericalangle S(1)-C-S(2)$	123,9°	125,6°
$\sphericalangle S(1)-C-O$	121,2°	118,5°
$\sphericalangle S(2)-C-O$	114,8°	115,8°

Ebenfalls verzerrt oktaedrisch koordiniert ist das Cd-Atom im $[(H_5C_2)_4N]\{Cd[S_2C-OC_2H_4-OCH_3]_3\}$ von 6 S-Atomen aus den drei Liganden (I, II und III) mit den Abständen Cd-S = 2,642–2,774 Å; folgende Dimensionen in den drei Xanthat-Liganden werden angegeben:⁴⁰⁰

	Ligand I	Ligand II	Ligand III
C-S(1)	1,660 Å	1,672 Å	1,674 Å
C-S(2)	1,689 Å	1,674 Å	1,672 Å
C-O	1,335 Å	1,496 Å	1,342 Å
$\sphericalangle S(1)-C-S(2)$	123,8°	123,6°	124,7°

$Cd_2I[S_2C-OCH(CH_3)_2]_3$ entsteht aus CdI_2 und $Cd[S_2C-OCH(CH_3)_2]_2$ in Dichlormethan. In der Verbindung liegen zwei nichtäquivalente Cd-Atome und drei unabhängige Xanthat-Liganden vor. Das Atom Cd(1) ist über die zwei S-Atome

einer Xanthat-Gruppe mit einem weiteren Cd(1)-Atom unter Ausbildung von Ketten verbunden. Das Cd(1)-Atom ist über einen Xanthat-Liganden mit Atom Cd(2) derart verknüpft, daß sechsgliedrige ($-\text{Cd}-\text{S}-$)₃-Ringe entstehen. Zwei Cd(2)-Atome sind über I-Brücken verbunden ($\text{Cd}-\text{I} = 2,865$ und $2,867 \text{ \AA}$, $\angle \text{Cd}-\text{I}-\text{Cd} = 87,80^\circ$, $\angle \text{I}-\text{Cd}-\text{I} = 92,20^\circ$). Die Abstands- und Winkelbereiche betragen:⁴⁰¹

Cd—S	2,530–3,102 Å	$\angle \text{S}-\text{C}-\text{S}$	120,5–123,1°
C—S	1,679–1,701 Å	$\angle \text{S}-\text{C}-\text{O}$	114,9–116,5°
C—O	1,315–1,322 Å		121,9–123,7°

Im $\text{Hg}[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}_3]_2$ ist das Hg-Atom von zwei S-Atomen aus zwei unterschiedlichen Xanthat-Liganden (I und II) derart umgeben, daß sich helicale Ketten entlang der kristallographischen b-Achse ausbilden ($\text{Hg}-\text{S} = 2,365$ und $2,383 \text{ \AA}$, $\angle \text{S}-\text{Hg}-\text{S} = 164,9^\circ$). Für die Xanthat-Liganden wurden folgende Abstände und Winkel ermittelt:⁴⁰²

	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,76 Å	1,74 Å
C—S(2)	1,63 Å	1,64 Å
C—O	1,30 Å	1,34 Å
$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(2)$	121,4°	123,6°
$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{O}$	111,0°	110,3°
$\angle \text{S}(2)-\text{C}-\text{O}$	127,5°	126,1°

Von $\text{Hg}[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_2$ liegen zwei Modifikationen vor: Aus Tetrachlormethan umkristallisiert bildet sich die α -Form⁴⁰³ und aus Aceton die β -Modifikation.⁴⁰⁴ In beiden Modifikationen ist das Hg-Atom verzerrt tetraedrisch von vier S-Atomen aus den beiden Xanthat-Liganden (I und II) umgeben (Abstandsbereich $\text{Hg}-\text{S} = 2,313$ – $2,943 \text{ \AA}$). Dimensionen in den Liganden:

	$\alpha\text{-Hg}[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_2$ ⁴⁰³		$\beta\text{-Hg}[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_2$ ⁴⁰⁴	
	Ligand I	Ligand II	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,694 Å	1,712 Å	1,68 Å	1,74 Å
C—S(2)	1,666 Å	1,629 Å	1,69 Å	1,67 Å
C—O	1,35 Å	1,35 Å	1,33 Å	1,30 Å
$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(2)$	121,9°	124,4°	123,6°	120,7°
$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{O}$	115,0°	114,3°	115°	115°
$\angle \text{S}(2)-\text{C}-\text{O}$	122,9°	121,4°	121°	124°

Im $\text{Hg}[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2$ werden vier Hg-Atome von vier überbrückenden Xanthat-Gruppen so verknüpft, daß zentrosymmetrische 16-gliedrige Ringe ($-\text{Hg}-\text{S}-\text{C}-\text{S}-$)₄ entstehen; Grenzwerte:⁴⁰⁵ $\text{Hg}-\text{S} = 2,442$ – $2,884 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{S} = 1,60$ – $1,74 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{O} = 1,32$ – $1,36 \text{ \AA}$.

Im $(\text{H}_3\text{C})\text{Hg}[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}_3]$ liegen diskrete Moleküle vor, in denen das Hg-Atom nahezu linear von einem C- und einem S(1)-Atom umgeben ist:⁴⁰⁶

Hg—C	2,04 Å	∠C—Hg—S(1)	176,1°
Hg—S(1)	2,396 Å	∠C—Hg—S(2)	120,8°
Hg—S(2)	3,201 Å	∠S(1)—Hg—S(2)	63,1°
C—S(1)	1,732 Å	∠S(1)—C—S(2)	127°
C—S(2)	1,64 Å	∠S(1)—C—O	109°
C—O	1,37 Å	∠S(2)—C—O	125°

Auch bei den Xanthaten $(\text{H}_5\text{C}_6)\text{Hg}[\text{S}_2\text{C—OR}]$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ sind die Hg-Atome nahezu linear von einem C- und einem S(1)-Atom umgeben. Bei der Propyl-Verbindung liegen drei unterschiedliche Moleküle (A, B und C) in der asymmetrischen Einheit vor. Folgende Abstände und Winkel wurden bestimmt.⁴⁰⁸

	$(\text{H}_5\text{C}_6)\text{Hg}[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]$	$(\text{H}_5\text{C}_6)\text{Hg}[\text{S}_2\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2]$		
		Molekül A	Molekül B	Molekül C
Hg—C	2,05 Å	2,01 Å	2,03 Å	2,10 Å
Hg—S(1)	2,388 Å	2,374 Å	2,384 Å	2,394 Å
Hg—S(2)	3,167 Å	3,210 Å	3,160 Å	3,039 Å
C—S(1)	1,75 Å	1,75 Å	1,74 Å	1,74 Å
C—S(2)	1,64 Å	1,63 Å	1,64 Å	1,63 Å
C—O	1,31 Å	1,31 Å	1,34 Å	1,32 Å
∠S(1)—C—S(2)	125°	123,9°	125,4°	124,3°
∠S(1)—C—O	107°	108,0°	108,5°	109,5°
∠S(2)—C—O	127°	128°	126,0°	126°

Neuere Untersuchungen über "Additionsverbindungen" des Typs $(\text{H}_5\text{C}_6)\text{Hg}[\text{S}_2\text{C—C}_2\text{H}_5] \cdot \text{M}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$ und $(\text{H}_5\text{C}_6)\text{Hg}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5] \cdot \text{M}[\text{S}_2\text{C—N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ mit $\text{M} = \text{Ni}$ (goldgrün), Pd (gelborange) und Pt (gelb bzw. braun) liegen in der Literatur vor.⁴⁰⁷

Im $(\text{H}_4\text{C}_6)\{\text{Hg}[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{CCl}_2$ werden zwei $\{\text{Hg}[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]\}$ -Einheiten (Ligand I und II) durch 1,2-Phenylen (H_4C_6) in *cis*-Konformation verknüpft. Die Winkel C—Hg—S(1) sind nahezu linear (Hg—C = 2,05 und 2,07 Å). Für die Dimensionen innerhalb der beiden $\{\text{Hg}[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]\}$ -Gerüste werden folgende Angaben gemacht:⁴⁰⁹

	Ligand I	Ligand II
Hg—S(1)	2,379 Å	2,407 Å
Hg—S(2)	3,151 Å	3,015 Å
C—S(1)	1,68 Å	1,73 Å
C—S(2)	1,65 Å	1,65 Å
C—O	1,34 Å	1,32 Å
∠S(1)—C—S(2)	128,5°	124,9°

Bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ in Dichlormethan mit $\text{K}[\text{S}_2\text{C—OR}]$ entsteht, je nach den eingesetzten Mengen, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_n[\text{S}_2\text{C—OR}]_{3-n}$; isoliert wurden die Xanthate mit $\text{R} = \text{CH}_3\text{—C}_5\text{H}_{11}$ und $n = 0, 1, 2$.⁴¹¹ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ reagiert mit $\text{Na}[\text{S}_2\text{C—OR}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3\text{—C}_5\text{H}_{11}$) in luftfreiem Wasser unter Schutz-

gasatmosphäre zu blaugefärbten Titan(III)-xanthaten $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[\text{S}_2\text{C—OR}]$.⁴¹² Auch Titan(IV)-xanthaten $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[\text{S}_2\text{C—OR}]_2$ werden beschrieben.⁴¹³

$\text{ZrO}[\text{S}_2\text{C—OR}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3\text{—C}_3\text{H}_7$ zersetzt sich beim Erhitzen bei 80–160 °C unter Abspaltung von 2 H_2O , zwischen 220 und 340 °C zerfällt das Xanthat in ZrS_2 , COS , O_2 und RS—CS—OR . Die Zersetzungsenthalpien und Aktivierungsparameter wurden ermittelt.⁴¹⁴

Die Reaktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ mit $\text{Na}[\text{S}_2\text{C—OR}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) in Wasser führt zu farblosem $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}[\text{S}_2\text{C—OR}]_3$. Mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnte gezeigt werden, daß in diesen Xanthaten das Zr-Atom siebenfach koordiniert ist.⁴¹⁵ Die Darstellung der grünlich gefärbten Verbindungen des Typs $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrL}][\text{S}_2\text{C—OR}]$ ⁴¹⁶ und $[(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{ZrL}][\text{S}_2\text{C—OR}]$ ⁴¹⁷ wurde beschrieben; L = konjugierte Base von Acetylaceton, Benzoylaceton und 8-Hydroxychinolin; C_9H_7 = Indenyl.

Von Vanadinxanthaten liegen nur Untersuchungen über $\text{VO}[\text{S}_2\text{C—OR}]_3$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ und C_2H_5 vor.^{418,419} Die Verbindungen entstehen bei der Umsetzung einer Lösung von KVO_3 in KOH mit in Wasser gelöstem $\text{K}[\text{S}_2\text{C—OR}]$, Zugabe von Dichlormethan, Ansäuern der Reaktionsmischung mit H_2SO_4 bis zu einem pH-Wert von etwa 5 und Ausschütteln des Xanthat mit H_2CCl_2 .⁴¹⁸ In den Infrarotspektren von $\text{VO}[\text{S}_2\text{C—OR}]_3$ treten folgende charakteristische Absorptionsbereiche auf:

$\nu(\text{CO})$ 1268 cm^{-1}	$\nu(\text{VO})$ 970 cm^{-1}
$\delta(\text{COC})$ 1150	$\nu_s(\text{S}_2\text{C})$ 960–940
$\nu_{\text{as}}(\text{S}_2\text{C})$ 1050–1035	

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der in Deuteriochloroform-d₂ gelösten Xanthaten wird ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}}(\text{S}_2\text{C}) = 208,5\text{--}207,4$ ppm registriert.⁴¹⁸

In der Elementarzelle von $\text{VO}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_3$ liegen zwei symmetrieunabhängige Moleküle vor. Jedes V-Atom ist von einem O- und sechs S-Atomen der drei Xanthat-Liganden (I, II und III) verzerrt pentagonal-bipyramidal umgeben ($\text{V—O} = 1,578$ und $1,541$ Å, $\text{V—S} = 2,464\text{--}2,638$ Å). Gemittelte Abstände und Winkel innerhalb der Xanthat-Liganden in den beiden Molekülen.⁴¹⁹

	Ligand I	Ligand II	Ligand III
$\text{C—S}(1)$	1,672 Å	1,660 Å	1,664 Å
$\text{C—S}(2)$	1,677 Å	1,700 Å	1,671 Å
C—O	1,315 Å	1,334 Å	1,330 Å
$\sphericalangle\text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	113,9°	119,5°	115,3°
$\sphericalangle\text{S}(1)\text{—C—O}$	121,0°	125,5°	123,3°
$\sphericalangle\text{S}(2)\text{—C—O}$	125,0°	115,0°	121,5°

Von den Elementen der VI. Nebengruppe wurden die Eigenschaften von $\text{M}(\text{CO})_5[\text{S}_2\text{C—OC}_6\text{H}_5]$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ beschrieben.³¹² Bei der Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_5$ mit $\text{K}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ in Dimethylsulfoxid entstehen die rotbraun gefärbten Ionen $\text{cis-}\{\text{M}(\text{CO})_4[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]\}^-$, deren Existenz in der Lösung infrarotspektroskopisch nachgewiesen wurde ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).⁴²⁰

$\text{Cr}[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_3$ wurde mit Hilfe von Emissions- und Absorptionsspektren bei $-193\text{ }^\circ\text{C}$ sowie mit Lumineszenz-Spektren untersucht. Das Molekül besitzt D_3 -Symmetrie.⁴²¹ Die Untersuchung der Elektronenübergangs-Eigenschaften von $\text{Cr}[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_3$ erfolgte in Dichlormethan als Lösungsmittel an Pt- und Hg-Elektroden; voltammetrische Parameter werden mitgeteilt.⁴²³

Rotes $\text{Mo}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_4$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ reagiert in Aceton mit Xanthat-Ionen zu grünen $\{\text{Mo}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_5\}^-$ -Ionen; isoliert wurden die Xanthate mit den Kationen $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{As}]^+$ und $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)]^+$.⁴²⁹ Bei Zugabe von LiX mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ entstehen $\{\text{Mo}_2\text{X}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_4\}^{2-}$ -Ionen. Aus der Lösung konnten $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)]_2\{\text{Mo}_2\text{X}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_4\}$ isoliert werden ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).⁴²⁹ Die Carbonylierung von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]_2\text{Mo}(\text{CO})[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit CO liefert $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$.³¹⁴

$(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{MoI}(\text{NO})[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]$ wurde in acetonischer Lösung mit Hilfe von ^1H -NMR-Spektren zwischen -93 und $+17\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Bei der Koaleszenztemperatur ($-63\text{ }^\circ\text{C}$) betragen die Aktivierungsparameter des Scrambling-Prozesses $E_A = 29 \pm 8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^* = 33 \pm 8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^* = -29 \pm 8\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1}$.⁴³³

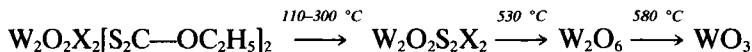
Die Umsetzung von $\text{Mo}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_4$ mit Halogenen ($\text{X}_2 = \text{Br}_2, \text{I}_2$) führt zu den isomorphen Xanthaten $\text{Mo}_2\text{X}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_4$.⁴³¹ In den zentrosymmetrischen Molekülen liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Xanthat-Liganden vor, wobei ein Ligand zwei Mo-Atome überbrückt. Folgende Dimensionen werden angegeben:⁴³¹

	$\text{Mo}_2\text{X}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_4$	
	$\text{X} = \text{Br}$	$\text{X} = \text{I}$
$\text{Mo}\cdots\text{Mo}$	2,723 Å	2,717 Å
$\text{Mo}-\text{X}$	2,672 Å	2,852 Å
$\text{Mo}-\text{S}$	2,434–2,525 Å	2,434–2,523 Å
$\text{C}-\text{S}(1)$	1,72 und 1,68 Å	1,724 und 1,689 Å
$\text{C}-\text{S}(2)$	1,74 und 1,68 Å	1,737 und 1,688 Å
$\text{C}-\text{O}$	1,33 und 1,33 Å	1,340 und 1,315 Å
$\sphericalangle\text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(2)$	$110,5^\circ$	$110,7^\circ$
$\sphericalangle\text{S}(1)-\text{C}-\text{O}$	$122,7^\circ$	$122,5^\circ$
$\sphericalangle\text{S}(2)-\text{C}-\text{O}$	$126,3^\circ$	$126,3^\circ$

Im $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ liegt eine Xanthat-Ligand in der Zwitterionen-Form $[\text{S}_2\text{C}(\text{Pme}_3)-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$ vor ($\text{Pme}_3 = \text{P}(\text{CH}_3)_3$), wie mit ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Methoden und mit einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde.⁴³² Im Molekül $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2][\text{S}_2\text{C}(\text{Pme}_3)-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$ ist das Mo-Atom von einem O- und vier S-Atomen tetragonal-pyramidal umgeben ($\text{Mo}-\text{O} = 1,668\text{ Å}$, $\text{Mo}-\text{S} = 2,375\text{--}2,390\text{ Å}$). Folgende Dimensionen wurden für die beiden Liganden ermittelt:⁴³²

	$[\text{S}_2\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2]$	$[\text{S}_2\text{C}(\text{Pme}_3)\text{—OCH}(\text{CH}_3)_2]$
C—S(1)	1,819 Å	1,726 Å
C—S(2)	1,830 Å	1,709 Å
C—O	1,396 Å	1,341 Å
C—P	—	1,839 Å
$\angle\text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	119,4°	103,3°
$\angle\text{S}(1)\text{—C—O}$	115,1°	116,8°
$\angle\text{S}(2)\text{—C—O}$	125,3°	125,3°
$\angle\text{S}(1)\text{—C—P}$	—	111,3°
$\angle\text{S}(2)\text{—C—P}$	—	108,1°

Wird zu einer Lösung von Na_2WO_4 und $\text{K}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ in Natronlauge Natriumdithionit gegeben und der pH-Wert erniedrigt, dann entstehen die braunen Xanthate $\text{W}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_4$ und $\text{W}_2\text{O}_4[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$.⁴³⁴ Leitet man vor Erniedrigung des pH-Wertes H_2S in die Lösung ein, dann bilden sich $\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$ und $\text{W}_2\text{O}_3\text{S}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$. Thermische Untersuchungen (Thermogravimetrie, DSC) in N_2 - und O_2 -Atmosphäre ergaben folgendes Zerfallsschema ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$):⁴³⁴



Im $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]_2\text{W}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ ist das W-Atom siebenfach von drei S-, zwei C- und zwei P-Atomen koordiniert ($\text{W—S} = 2,556\text{--}2,590$ Å, $\text{W—CO} = 1,942$ und $1,957$ Å, $\text{W—P} = 2,473$ und $2,495$ Å). Die eine Xanthat-Gruppe (Ligand I) wirkt als zweizähniger, die andere (Ligand II) als einzähniger Ligand. Abstände und Winkel in den Xanthat-Liganden:³¹⁴

	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,697 Å	1,653 Å
C—S(2)	1,672 Å	1,714 Å
C—O	1,32 Å	1,34 Å
$\angle\text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	117,0°	122,0°
$\angle\text{S}(1)\text{—C—O}$	116,9°	124,4°
$\angle\text{S}(2)\text{—C—O}$	126,8°	113,5°

In $\text{Mn}[\text{S}_2\text{C—OR}]_2$ und $\text{MnCl}(\text{NO})[\text{S}_2\text{C—OR}]_2$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ wurden die ⁵⁵Mn-Hyperfine-Wechselwirkungen mit Hilfe von ESR-Spektren analysiert.⁴³⁶

Im $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]\text{Tc}[\text{S}_2\text{C—OC}_4\text{H}_9]_3$ ist das Tc-Atom ungewöhnlich siebenfach koordiniert; kürzeste Abstände: $\text{Tc—P} = 2,389$ Å, $\text{Tc—S}(1) = 2,436$ Å und $\text{Tc—S}(2) = 2,462$ Å. Die Dimensionen in den Xanthat-Liganden betragen:⁴³⁷

C—S(1)	1,670 Å	$\angle\text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	113,1°
C—S(2)	1,691 Å	$\angle\text{S}(1)\text{—C—O}$	119,9°
C—O	1,319 Å	$\angle\text{S}(2)\text{—C—O}$	127,0°

Die Komplexbildung zwischen ⁹⁹Tc und $[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]^-$ wurde in 1,5–3 M HNO_3 untersucht. In Lösung liegt ein (1:6)-Komplex vor.⁴³⁸

Das thermische Verhalten von $\text{Fe}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_3$ wurde ausführlich untersucht (TG, DTA) und die Aktivierungsparameter der Zersetzung nach verschiedenen Methoden ausgewertet.⁴⁴¹

$\text{Fe}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$ reagiert mit CO in Acetonitril zu $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2$, in Trichlormethan als Lösungsmittel in Gegenwart einer Base (L = Pyridin, Pyrrolidin, Diethylamin, Triphenylphosphin) entsteht $\text{Fe}(\text{CO})[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5] \cdot \text{L}$.⁴⁴² Bei der UV-Bestrahlung sowohl von $(\pi\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ als auch von $(\pi\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{Fe}(\text{CO})[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5] \cdot \text{L}$ in Cyclohexan wird ein Molekül CO abgespalten ($\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$).

In den Xanthaten $(\pi\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ mit $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$ ist das Fe-Atom von der $\pi\text{-C}_5\text{R}'_5$ -Gruppe, zwei CO-Gruppen und einem S-Atom pseudooktaedrisch umgeben. Folgende Abstände und Winkel wurden ermittelt:⁴⁴⁴

	$(\pi\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$	
	$\text{R}' = \text{H}$	$\text{R}' = \text{CH}_3$
Fe—S	2,274 Å	2,285 Å
Fe—C	1,775 Å	1,780 Å
	1,752 Å	1,764 Å
C—S(1)	1,725 Å	1,718 Å
C—S(2)	1,650 Å	1,642 Å
C—O	1,331 Å	1,335 Å
$\angle \text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	121,5°	122,1°
$\angle \text{S}(1)\text{—C—O}$	125,1°	124,3°
$\angle \text{S}(2)\text{—C—O}$	125,1°	124,3°

Das elektrochemische Verhalten (cyclische Voltammetrie, Coulometrie) von $(\pi\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]$ mit $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$ wurde in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel untersucht.⁴⁴⁴

Für $\text{Co}[\text{S}_2\text{C—OR}]_3$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ wird in einem Übersichtsartikel die $\text{S}2\text{p}$ -Bindungsenergie mit 162,4 eV angegeben.²⁵⁹

Durch Einwirken von CO auf eine Mischung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{S}_2\text{C—OCH}_3]$ und $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}(\text{CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)_2)$ in Acetonitril konnte $[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}(\text{CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)_2)]_2\text{Co}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C—OCH}_3] \cdot \text{H}_3\text{C—CN}$ hergestellt werden.⁴⁴⁷ In dem Xanthat ist das Co-Atom von zwei P-, zwei C- und einem S-Atom trigonal-bipyramidal umgeben mit den Abständen $\text{Co—P} = 2,206$ und $2,209$ Å, $\text{Co—C} = 1,744$ und $1,726$ Å, $\text{Co—S} = 2,315$ Å. Angaben über den Xanthat-Liganden werden nicht gemacht.⁴⁴⁷

Im $\text{Co}[\text{S}_2\text{C—OC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CH}_3)_3]_3$ ist das Co-Atom verzerrt oktaedrisch von sechs S-Atomen aus den drei Xanthat-Liganden (I, II und III) koordiniert ($\text{Co—S} = 2,258\text{—}2,292$ Å); Abstände und Winkel in den Liganden:⁴⁴⁶

	Ligand I	Ligand II	Ligand III
C—S(1)	1,680 Å	1,689 Å	1,675 Å
C—S(2)	1,648 Å	1,694 Å	1,711 Å
C—O	1,365 Å	1,324 Å	1,330 Å
$\angle \text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	durchschnittlich 114,1°		

Das Co-Atom in $\{[(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2]\text{Co}[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_2\}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ist von zwei P- und vier S-Atomen oktaedrisch umgeben (Co—S = 2,255 und 2,290 Å, Co—P = 2,205 Å). Über die Dimensionen in den Xanthat-Liganden werden folgende Angaben gemacht:⁴⁴⁸

C—S(1)	1,677 Å	∠S(1)—C—S(2)	113,6°
C—S(2)	1,680 Å	∠S(1)—C—O	126,0°
C—O	1,323 Å	∠S(2)—C—O	120,3°

Im $[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]\{\text{Co}[\text{S}_2\text{CO}][\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]_2\}$ ist das Co-Atom von 6 S-Atomen aus den drei Liganden mit pseudo- D_3 -Symmetrie umgeben (Co—S = 2,245 und 2,257 Å zum $[\text{S}_2\text{CO}]$ -Liganden und C—S = 2,283–2,289 Å zu den beiden $[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]$ -Liganden I und II); Abstände und Winkel in den Liganden:²⁸⁵

	$[\text{S}_2\text{CO}]$	I- $[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]$	II- $[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5]$
C—S(1)	1,767 Å	1,686 Å	1,676 Å
C—S(2)	1,765 Å	1,666 Å	1,689 Å
C—O	1,197 Å	1,329 Å	1,339 Å
∠S(1)—C—S(2)	105,2°	114,1°	114,1°
∠S(1)—C—O	127,7°	125,2°	127,0°
∠S(2)—C—O	127,1°	120,7°	119,0°

Die Kinetik der Reaktion von $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$ mit 2,2'-Bipyridin wurde in Benzol bei 25 °C untersucht. Geschwindigkeitskonstanten, Gleichgewichtskonstanten und Aktivierungsparameter der Xanthate mit R = CH_3 – C_6H_5 , CH_2 – C_6H_5 , C_6H_{11} , CH_2 – CH_2 – OCH_3 etc. werden mitgeteilt.⁴⁵¹

Die intramolekulare Carbonylierung von $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_2$ in geschmolzenem PR'_3 führt zu $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PR}'_3)_2$ (R = C_2H_5 , C_6H_{11} ; R' = C_6H_5 , C_6H_4 – CH_3).⁴⁵² $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_3$ mit R = CH_3 – C_6H_5 entsteht bei der anodischen Oxydation von $\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_3\}^-$ in Acetonitril; elektrochemische Daten werden mitgeteilt. Eine Isolierung der Nickel(III)-xanthate gelang nicht. Sie wurden, in "Glas" und in $\text{Co}[\text{S}_2\text{C}-\text{OR}]_3$ eingebaut, mit Hilfe von EPR-Spektren untersucht.⁴⁵³

In der Elementarzelle von $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OC}_6\text{H}_4-4-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ liegen zwei unabhängige Moleküle (A und B) vor. Das Ni-Atom ist planar von vier S-Atomen aus den beiden äquivalenten Xanthat-Liganden umgeben (Ni—S = 2,205–2,222 Å); Abstände und Winkel in den Liganden:⁴⁴⁶

	Molekül A	Molekül B
C—S(1)	1,670 Å	1,676 Å
C—S(2)	1,699 Å	1,687 Å
C—O	1,318 Å	1,323 Å
∠S(1)—C—S(2)	113,7°	114,4°
∠S(1)—C—O	127,1°	127,4°
∠S(2)—C—O	119,2°	118,2°

$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{OCH}_3]_2(\text{bipy})$ ist dimorph:⁴⁵⁵ Aus Diethylether kristallisiert die grüne α - und aus Benzol die pleochroitische β -Modifikation. In beiden Modifikationen ist das Ni-Atom verzerrt oktaedrisch von zwei N-Atomen des Bipyridin-Moleküls

(bipy) und von vier S-Atomen aus den beiden Xanthat-Liganden umgeben. Während in der α -Form zwei verschiedene Xanthat-Liganden vorliegen, sind diese in der β -Form identisch. Folgende Abstände und Winkel wurden ermittelt:⁴⁵⁵

	α -Modifikation	β -Modifikation
Ni—N	2,073 und 2,072 Å	2,070 Å
Ni—S	2,432–2,455 Å	2,455 und 2,442 Å
C—S(1)	1,684 und 1,678 Å	1,679 Å
C—S(2)	1,684 und 1,689 Å	1,675 Å
C—O	1,328 und 1,338 Å	1,346 Å
\sphericalangle S(1)—C—S(2)	119,9 und 119,8°	119,7°
\sphericalangle S(1)—C—O	123,4 und 124,1°	115,8°
\sphericalangle S(2)—C—O	116,7 und 116,0°	124,4°

Ebenfalls verzerrt oktaedrisch von zwei N- und vier S-Atomen koordiniert sind die Ni-Atome in $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2(\text{dpa})\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ und in $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—OC}_4\text{H}_9]_2(\text{bipy})\cdot 2\text{CCl}_4$ (dpa = Dipyridinamin, bipy = 4,4'-Bipyridin). Während in der C_6H_6 -haltigen Verbindung zwei verschiedene Xanthat-Liganden vorliegen, sind diese in der CCl_4 -haltigen identisch. Für die Xanthat-Liganden werden folgende Dimensionen angegeben:⁴⁵⁴

	$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_5]_2(\text{dpa})\cdot\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—OC}_4\text{H}_9]_2(\text{bipy})\cdot 2\text{CCl}_4$
C—S(1)	1,676 und 1,673 Å	1,691 Å
C—S(2)	1,683 und 1,692 Å	1,690 Å
C—O	1,325 und 1,332 Å	1,327 Å
\sphericalangle S(1)—C—S(2)	120,9 und 120,2°	120,7°
\sphericalangle S(1)—C—O	115,4 und 124,5°	123,4°
\sphericalangle S(2)—C—O	123,8 und 115,3°	115,8°

In $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_4\text{—OCH}_3]_2(\text{phen})$ und $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_4\text{—OCH}_3]_2(\text{phen})\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ sind die Ni-Atome verzerrt oktaedrisch von zwei N- und vier S-Atomen umgeben (phen = 1,10-Phenanthrolin). In der C_6H_6 -haltigen Verbindung liegen zwei kristallographisch verschiedene Xanthat-Liganden vor. Folgende Abstände und Winkel wurden bestimmt:⁴⁵⁶

	$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_4\text{—OCH}_3]_2(\text{phen})$	$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C—OC}_2\text{H}_4\text{—OCH}_3]_2(\text{phen})\cdot\text{C}_6\text{H}_6$
Ni—S(1)	2,436 Å	2,458 und 2,449 Å
Ni—S(2)	2,450 Å	2,438 und 2,431 Å
Ni—N	2,072 Å	2,084 und 2,082 Å
C—S(1)	1,687 Å	1,684 und 1,690 Å
C—S(2)	1,683 Å	1,693 und 1,684 Å
C—O	1,337 Å	1,327 und 1,325 Å
\sphericalangle S(1)—C—S(2)	119,0°	119,8 und 119,5°
\sphericalangle S(1)—C—O	116,4°	124,0 und 119,5°
\sphericalangle S(2)—C—O	124,6°	116,2 und 116,8°

Im grünen Komplex $[(H_3C)_4N]\{Ni[S_2C-OCH_2-CH(CH_3)_2]_3\}$ ist das Ni-Atom verzerrt oktaedrisch mit 6 S-Atomen aus den drei Xanthat-Liganden (I, II und III) koordiniert (Ni—S = 2,385–2,478 Å); Abstände und Winkel in den Liganden:⁴⁶⁴

	Ligand I	Ligand II	Ligand III
C—S(1)	1,683 Å	1,658 Å	1,675 Å
C—S(2)	1,657 Å	1,670 Å	1,668 Å
C—O	1,348 Å	1,356 Å	1,342 Å
\sphericalangle S(1)—C—S(2)	120,3°	121,3°	120,5°
\sphericalangle S(1)—C—O	116,2°	123,2°	114,9°
\sphericalangle S(2)—C—O	123,5°	115,5°	124,5°

In der Elementarzelle von $[(H_5C_2)_4N]\{Ni[S_2C-OC_2H_5]_3\}$ enthält die asymmetrische Einheit zwei ähnlich aufgebaute Moleküle, in denen die Ni-Atome verzerrt oktaedrisch von 6 S-Atomen umgeben sind:⁴⁵³ Ni—S = 2,419–2,455 Å, C—S = 1,675–1,690 Å, C—O = 1,338–1,339 Å.

Ebenfalls verzerrt oktaedrisch mit Tendenz zu einer trigonal-prismatischer Anordnung (D_{3h} -Symmetrie) ist das Ni-Atom in $[(H_9C_4)_4N]\{Ni[S_2C-C_4H_9]_3\}$ mit 6S-Atomen aus den drei Xanthat-Liganden (I, II und III) koordiniert (Ni—S = 2,431–2,463 Å); Abstände und Winkel in den Liganden:⁴⁶⁵

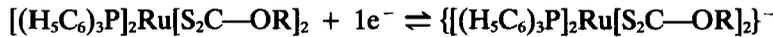
	Ligand I	Ligand II	Ligand III
C—S(1)	1,71 Å	1,64 Å	1,70 Å
C—S(2)	1,66 Å	1,75 Å	1,63 Å
C—O	1,34 Å	1,31 Å	1,41 Å
\sphericalangle S(1)—C—S(2)	119°	118°	121°
\sphericalangle S(1)—C—O	104°	120°	126°
\sphericalangle S(2)—C—O	119°	120°	113°

In den Cyclopentadienyl-Xanthat-Komplexen $[(H_5C_6)_3P](\pi-C_5H_5)Ni[S_2C-OR]$ mit R = CH₃⁴⁵⁹ und C₂H₅⁴⁵⁸ sind die Ni-Atome dreifach koordiniert mit einem P-, einem S-Atom und der C₅H₅-Gruppe. Die jeweilige Xanthat-Gruppe fungiert dabei als einzähniger Ligand (Ni—S(1) = 2,195 und 2,197 Å, Ni—P = 2,160 und 2,184 Å, Ni—C₅ = 2,123 und 1,717 Å). Für die Xanthat-Liganden werden folgende Dimensionen angegeben (für R = C₂H₅ bei –170 °C):

	$[(H_5C_6)_3P](\pi-C_5H_5)Ni[S_2C-OR]$	
	R = CH ₃ ⁴⁵⁹	R = C ₂ H ₅ ⁴⁵⁸
C—S(1)	1,719 Å	1,727 Å
C—S(2)	1,651 Å	1,665 Å
C—O	1,334 Å	1,328 Å
\sphericalangle S(1)—C—S(2)	121,1°	120,4°
\sphericalangle S(1)—C—O	115,3°	116,3°
\sphericalangle S(2)—C—O	123,6°	123,4°

Braunorange gefärbtes $[(H_9C_4)_4N]\{(F_5C_6)_2Ni[S_2C-OR]\}$ mit $R = CH_3$ und C_2H_5 entsteht bei der Umsetzung des Zweikernkomplexes $[(H_9C_4)_4N]_2\{(F_5C_6)_4Ni_2(OH)_2\}$ mit dem entsprechenden Alkohol ROH und Kohlenstoffdisulfid in Dichlormethan.³⁸³

Anhand von $[(H_5C_6)_3P]_2Ru[S_2C-OR]_2$ mit $R = CH_3 - C_4H_9$ und $CH_2-C_6H_5$ wurden die cis-trans-Isomerisierung und mit elektrochemischen Methoden das Redox-Verhalten untersucht.⁴⁶⁷



Von folgenden Osmium(II)- und Osmium(III)-xanthaten, in denen das Os-Atom verzerrt oktaedrisch von zwei P- und vier S-Atomen umgeben ist, liegen Röntgenstrukturanalysen vor; Angaben über die Dimensionen in den Xanthat-Liganden werden nicht gemacht.⁴⁷²

	Os—P	Os—S(1)	Os—S(2)
<i>cis</i> - $[(H_5C_6)_3P]_2Os[S_2C-OCH_3]_2$	2,333 und 2,301 Å	2,396 und 2,393 Å	2,457 und 2,450 Å
<i>trans</i> - $[(H_5C_6)_3P]_2Os[S_2C-OCH_3]_2$	2,365 Å	2,411 Å	2,409 Å
<i>trans</i> - $\{[(H_5C_6)_3P]_2Os[S_2C-OCH_3]_2\}$ [PF ₆] $\cdot 2H_2O$	2,439 Å	2,409 Å	2,377 Å

Die cis-trans-Isomerie der Os-Xanthate wurde in Lösung kinetisch untersucht; Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter werden mitgeteilt.⁴⁷²

Von den Rh-Xanthaten liegt einer Röntgenstrukturanalyse (bei $-33^\circ C$) von dunkelrotem $\{[(H_5C_6)_2P-CH_2]_2P(C_6H_5)_2\}Rh_3(CO)_3[S_2C-OC_2H_5]_2[B(C_6H_5)_4] \cdot 0,5 H_2CCl_2$ vor.⁴⁷⁴ Angaben über Atomabstände und Winkel in den Xanthat-Liganden werden nicht gemacht.

Im $Pd[S_2C-OC_6H_2-2,4,6-(CH_3)_3]_2$ ist das Pd-Atom verzerrt planar von vier S-Atomen aus den beiden Xanthat-Liganden umgeben. Folgende Atomabstände und Winkel wurden ermittelt:⁴⁴⁶

Pd—S(1)	2,333 Å	$\angle S(1)-Pd-S(2)$	$75,2^\circ$
Pd—S(2)	2,328 Å	$\angle S(1)-Pd-S(1)$	$180,0^\circ$
C—S(1)	1,663 Å	$\angle S(2)-Pd-S(2)$	$104,8^\circ$
C—S(2)	1,687 Å		
C—O	1,330 Å		

Im $[(H_5C_6)_4As]\{Pt[S_2C-OC_2H_5]_3\}$ ist das Pt-Atom nahezu planar-quadratisch von vier S-Atomen umgeben ($Pt-S = 2,293-2,327 \text{ \AA}$), wobei eine Xanthat-Gruppe als zweizähliger, die beiden anderen als einzählige Liganden fungieren.³⁰⁸ Angaben über die Dimensionen in den Xanthat-Liganden liegen nicht vor.

Mit folgenden *analytischen Methoden* lassen sich Xanthate quantitativ bestimmen:

1. Durch Umsetzung mit I_2 , ICl_3 , ICl und IBr ,^{479,482} mit *o*-Iodobenzoat⁴⁸⁰ und Tetrathionat,⁴⁸⁰ mit $K_2S_2O_8$,⁴⁸¹ *N*-Bromsuccinimid,⁴⁸³ $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ ⁴⁸⁴ und $Hg(CN)_2$.⁴⁸⁵
2. Nach Oxydation der Xanthate $[S_2C-OR]^-$ zu Dixanthogenen $(RO-CS-S)_2$, z.B. in Flotationsflüssigkeiten, mit anschließender Trennung und Bestimmung mit verschiedenen Verfahren: photometrisch,^{486,487,489} chromatographische Methoden,^{488,491} elektrochemische Methoden.^{490,492}

Xanthate eignen sich zur Trennung und Bestimmung von Metallionen: $Tl(I)$,⁴⁹³ $Pb(II)$,^{489,494,495} $Bi(III)$,⁴⁹³ $Se(IV)$,⁴⁹⁶ $Te(IV)$,⁴⁹⁷ $Cu(II)$,^{494,495,498} $Ag(I)$,⁴⁹⁸ $Zn(II)$,^{494,495,499} $Cd(II)$,^{494,495,499} $Hg(II)$,^{494,495,500} $Fe(II)$,⁵⁰¹ $Fe(III)$,⁵⁰¹ $Co(II)$,^{494,495} $Co(III)$,^{502,503} $Ni(II)$.^{254,494,495,503-505}

Die dünnschichtchromatographische Trennung von 10 Metallen als Xanthate $[S_2C-OCH_2-CF_3]^-$ in 16 verschiedenen Lösungsmitteln wurde beschrieben; R_F -Werte sind tabellarisch wiedergegeben.⁵⁰⁶ Die Extraktion von 32 Elementen als Xanthate aus wäßrigen Lösungen wurde untersucht.⁵⁰⁷ Ein Übersichtsartikel beschreibt die elektrochemischen Eigenschaften von Metallxanthaten und ihre Anwendung in der Extraktionspolarographie; Reduktionspotentiale in *N,N*-Dimethylformid werden mitgeteilt.⁵⁰⁸ Eine Trennung von $Ni[S_2C-OC_2H_5]_2$ und $Co[S_2C-OC_2H_5]_3$ ist durch fraktionierte Sublimation bei 70–75 °C im Vakuum möglich.⁵⁰³

6.5. Peroxoxanthogensäure und Peroxoxanthate

Peroxoxanthate $[OS_2C-OR]^-$, die auch als *O*-Alkyldithioperoxocarbonate bezeichnet werden, entstehen bei der Umsetzung von z.B. *s*-Butylxanthat $K[S_2C-OCH(CH_3)(C_2H_5)]$ mit H_2O_2 in Gegenwart von Na_2CO_3 . Wird die entstandene gelbe Lösung mit Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 2,5 versetzt, die Verbindung mit *iso*-Oktan extrahiert und $NH_3(g)$ eingeleitet, dann fällt $NH_4[OS_2C-OCH(CH_3)(C_2H_5)]$ aus, das durch Analysen, Elektronenabsorptions- und Infrarotspektren charakterisiert wurde.⁵⁰⁹

Die Reaktion verläuft über die Peroxoxanthogensäure, die nicht isoliert werden konnte. Infrarotspektroskopische Untersuchungen in Lösung machen es wahrscheinlich, daß die Säure in der Form $(H_3C_2)(H_3C)HCO-CS-SOH$ vorliegt.⁵⁰⁹ In verschiedenen Lösungsmitteln wurden die Lagen der Absorptionsbanden sowie die Extrahierbarkeit des Peroxoxanthate aus wäßrigen Lösungen bei pH-Werten von 2 und 10 ermittelt.⁵⁰⁹

Lösungsmittel	Absorptionsbanden $[OS_2C-OCH(CH_3)(C_2H_5)]^-$	Extrahierbarkeit aus wäßrigen Lösungen bei	
		pH = 2	pH = 10
Wasser (pH = 2)	225 und 298 nm	—	—
Wasser (pH = 10)	215 und 348 nm	—	—
Trichlormethan	302 nm	100%	0%
<i>iso</i> -Oktan	233 und 307 nm	80%	0%
<i>iso</i> -Amylalkohol	302 nm	100%	0%
<i>n</i> -Butylacetat	302 nm	100%	0%

Für die Dissoziationskonstanten K_a von Peroxoxanthogensäuren $RO-CS-SOH$ werden folgende Werte angegeben:⁵¹⁰

$$\begin{aligned} pK_a &= 5,1 \text{ für } R = C_2H_5 \\ &5,4 \text{ für } R = CH(CH_3)(C_2H_5) \\ &5,3 \text{ für } R = CH_2(CH_2)_3CH_3 \end{aligned}$$

7. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG S_2C-S

7.1. Trithiokohlensäure

Trithiokohlensäure H_2CS_3 , die im isolierten Zustand als Kohlenstoffsulfid-bis(hydrogensulfid) $SC(SH)_2$ vorliegt, entsteht bei der Umsetzung eines Trithiocarbonats, z.B. $Ba[S_2CS]$, mit kalter 10% iger Salzsäure bei $0^\circ C$ als rotes Öl (Schmelzpunkt $-26,9^\circ C$).^{1,2} Über die freie Säure liegen nur wenige neuere Untersuchungen vor.

Im 1H -NMR-Spektrum zeigt $SC(SH)_2$, gelöst in CCl_4 , ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_H(SH) = 7,00$ ppm; das Massenspektrum wird mitgeteilt.⁵¹¹

Die Schwingungsspektren von $SC(SH)_2$ wurden erneut aufgenommen und die Schwingungen zu Moden zugeordnet:⁵¹²

Infrarot	Raman	Zuordnung
2500 cm^{-1}	2400 cm^{-1}	$\nu(SH)$
1115	1117 und 1102	$\nu(C=S)$
990	1005 und 912	$\gamma(CSH)$
876 und 805	880	$\nu(C-S), \gamma(CSH)$
487 und 465	501	$\delta(S=C-S)$
300	291 und 273	$\delta(SCS)$

Bei neueren röntgenkristallographischen Untersuchungen wurde festgestellt, daß von $SC(SH)_2$ zwei kristalline Modifikationen (α und β) existieren. Folgende Gitterdimensionen wurden bei $-133^\circ C$ ermittelt:⁵¹³

α - $SC(SH)_2$ monoklin mit $a = 5,839\text{ \AA}$, $b = 22,474\text{ \AA}$,

$$c = 12,992\text{ \AA}, \beta = 90,67^\circ, Z = 16, P2_1/c.$$

β - $SC(SH)_2$ monoklin mit $a = 11,454\text{ \AA}$, $b = 5,936\text{ \AA}$,

$$c = 19,197\text{ \AA}, \beta = 102,66^\circ, Z = 12, P2_1/c.$$

Im α - $SC(SH)_2$ liegt eine pseudosymmetrische Anordnung von vier kristallographisch unabhängigen Molekülen (A-D) vor. Die Moleküle sind über $S-H\cdots S$ -Wasserstoffbrücken ($S\cdots S = 3,803$ und $3,924\text{ \AA}$) zu schraubenförmigen Ketten miteinander verknüpft, wobei jeweils zwei identische Ketten in Form einer Doppelhelix ineinander verschlungen sind. Die Doppelketten sind über

weitere S—H···-Brücken untereinander vernetzt. Die Dimensionen in den vier Molekülen betragen bei $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$.⁵¹⁴

	Molekül A	Molekül B	Molekül C	Molekül D
C=S	1,649 Å	1,648 Å	1,648 Å	1,652 Å
C—SH	1,724 Å	1,729 Å	1,730 Å	1,724 Å
S—H	1,24 Å	1,26 Å	1,25 Å	1,20 Å
\angle S=C—SH	119,7°	121,1°	122,4°	121,9°
\angle HS—C—SH	120,6°	116,9°	115,3°	116,2°

Im β -SC(SH)₂ sind die Moleküle über S—H···S-Brückenbindungen (S···S = 3,867–3,969 Å) zu dreidimensional vernetzten Assoziaten verknüpft. Neben den erwarteten, annähernd linearen S—H···S-Brückenbindungen zwischen SH-Gruppen und S-Atomen der Thiocarbonylgruppen werden hier auch Brückenbindungen beobachtet, an denen nur S-Atome von SH-Gruppen beteiligt sind.⁵¹³

MO-Berechnungen mit verschiedenen Basissätzen ergaben für SC(SH)₂ einen mittleren Abstand von C—S = 1,74 Å.⁵¹⁵

Über die Verwendung von Trithiokohlensäure in der präparativen Chemie liegen nur wenige neuere Untersuchungen vor: 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan reagiert in Kohlenstoffdisulfid mit SC(SH)₂ zu porphinartigem B₈S₁₆, dessen Kristallstruktur bestimmt wurde.⁵¹⁶ Die Umsetzung von SC(SH)₂ mit dem Dichlormethylsulfoniumsalz [H₃CSCl₂][SbCl₆] in Dichlormethan führt zu dem gelben Diestersalz der Bis(dimethylsulfonium)trithiokohlensäure {SC[S—S(CH₃)₂]}[SbCl₆]₂.⁵¹²

In einem Übersichtsartikel über Tetrathioorthokohlensäure H₄CS₄ (= Methantetrathiol C(SH)₄) und Derivate dieser Säure sind die hergestellten Verbindungen tabellarisch wiedergegeben.⁵¹⁷ MO-Berechnungen (Basissatz 6-31G**) an C(SH)₄ ergaben unter der Annahme des Vorliegens der Punktsymmetrie S₄ eine optimierte Geometrie mit C—S = 1,830 Å, S—H = 1,328 Å, \angle S—C—S = 107,9°, \angle C—S—H = 97°; Kraftkonstante f(CS) = 420 N/m.⁵¹⁸

Über Ester der Trithiokohlensäure SC(SR)₂ liegen neuere Untersuchungen vor (R = organischer Rest); über Halbestersalze der Trithiokohlensäure [S₂C—SR]⁻ s. Kap. 7.5. Thioxanthate. Als neue Methode zur Darstellung von symmetrischen und cyclischen Estern der Trithiokohlensäure ist die Umsetzung von CS₂ mit Alkylhalogeniden bei 20 °C in 33% iger wässriger Natronlauge in Gegenwart des Phasentransfer-Katalysators [(H₉C₄)₄N][HSO₄] beschrieben.⁵¹⁹

Die Trithiokohlensäuredimethylester (Methylthiothiocarbonyl-methylsulfane) H₃CS—CS—S_xCH₃ mit x = 1 (gelborange) bzw. x = 2 (orange) wurden durch Umsetzung des Thioxanthats K[S₂C—SCH₃] mit H₃Cl bzw. mit Methanthiosulfonsäure-S-methylester in etherischer Lösung hergestellt und mit spektroskopischen Methoden ausführlich charakterisiert.²⁶⁶

Die Dialkylester der Trithiokohlensäure SC(SR)₂ mit R = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃ wurden massenspektroskopisch untersucht, Zerfallsschemata werden mitgeteilt.⁵²⁰ Eine Gasphasen-Pyrolyse von SC(SCH₃)₂ erfolgte bei 980–1130 °C.²⁷⁵

Für verschiedene Konformere der Ester SC(SR)₂ wurden MO-Rechnungen auf der Basis von CNDO/2 durchgeführt.⁵²¹ Die elektrochemische Reduktion der

Dialkylester $SC(SR)_2$ mit $R = CH_3, C_2H_5, CH(CH_3)_2$ in aprotischem Medium in Gegenwart eines Alkylierungsreagenzes führt zu Tetraalkyltetrathioethylenen $(RS)_2C=C(SR)_2$ ⁵²² und die von Diarylestern mit $R = C_6H_5, C_6H_4-CH_3, C_6H_4-OCH_3$ etc. zu Thioanisol und Tetrathioethylenen.⁵²³ Über die Reaktionsmechanismen wird diskutiert.

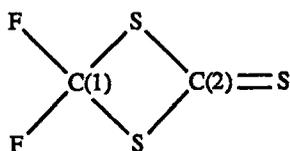
Der Dicyanester der Trithiokohlensäure $SC(SCN)_2$ (= Thiocarbonyldithiocyanat) entsteht aus Thiophosgen und NH_4SCN in flüssigem SO_2 bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$. Er wurde mit verschiedenen spektroskopischen Methoden charakterisiert.⁵²⁴

Vom Trifluormethylester $SC(SCF_3)_2$ im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand liegen Schwingungsspektren⁵²⁵ und Elektronenabsorptionsspektren⁵²⁶ vor. Das photochemische Verhalten wurde untersucht; als Zersetzungsprodukte treten CS_2 und perfluorierte Verbindungen auf.^{525,526} Die UV-Bestrahlung (300 nm) von in Hexan gelöstem $SC(SCF_3)_2$ liefert das perfluorierte Ethanderivat $(F_3CS)_3C-C(SCF_3)_3$.⁵²⁷

Der cyclische Ester der Trithiokohlensäure $S=C-S-CH=CH-S$ (1,3-Dithiol-2-thion) wurde schwingungsspektroskopisch untersucht und Normalkoordinatenanalysen wurden durchgeführt; Kraftkonstanten werden mitgeteilt.^{528,529} Von diesem Ester liegen He-1-Photoelektronenspektren sowie MO-Rechnungen unter Verwendung des ZDO-Modells mit folgenden Methoden vor: extended-Hückel, Pariser-Parr und MINDO/3.⁵³⁰

Raman-Spektren der 1,3-Dithiol-2-thione $S=C-S-CR=CR-S$ mit $R = H, SCH_3, SC_2H_5, S-CO-C_6H_5$ etc. werden mitgeteilt.⁵³¹

Als neue Darstellungsmethode von gelbem 4,4-Difluor-1,3-dithietan-2-thion $S=C-S-CF_2-S$ wird die Umsetzung von 2,4,4-Trifluor-1,3-dithietan-2-ylumhexafluoroarsenat $[S-CF_2-S-C-F][AsF_6]$ mit $Ba[S_2CS]$ in SO_2 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ beschrieben.²⁷² Die Gasphasenelektronenbeugung ergab, daß bezüglich des CS_2CS -Teils die Molekülsymmetrie mit C_{2v} (planar) oder C_s (nahezu planar) vereinbar ist. Folgende Dimensionen wurden ermittelt:²⁷³

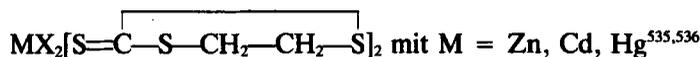
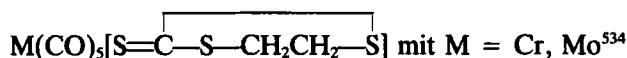
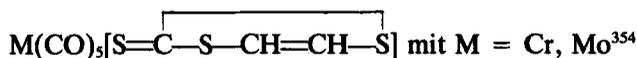
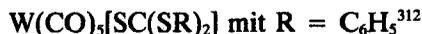
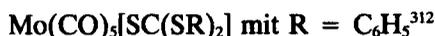


$C(2)=S$	1,598 Å	$\angle S-C(1)-S$	94,6°
$C(2)-S$	1,758 Å	$\angle S-C(2)-S$	99,2°
$C(1)-S$	1,823 Å	$\angle S-C(2)=S$	130,4°
$C(1)-F$	1,338 Å	$\angle C(1)-S-C(2)$	83,1°
		$\angle F-C(1)-F$	108,1°

$S=C-S-CF_2-S$ reagiert mit H_3CF und AsF_5 in SO_2 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zu blaßgelbem 4,4-Difluor-2-methylthio-1,3-dithietan-2-ylumhexafluoroarsenat

$\overline{[S-CF_2-S-C-S-CH_3]}$ $[AsF_6]$.²⁷² Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt das Signal der S_2CS -Gruppe bei $\delta_c(CS) = 228,9$ ppm auf.

Über Trithiokohlensäureester als Komplexliganden liegen Untersuchungen vor:



und $X = Cl, Br, I$.

$CdI_2[\overline{S-C-S-CH_2-CH_2-S}]_2$ kristallisiert orthorhombisch mit

$$a = 15,863 \text{ \AA}, b = 6,997 \text{ \AA}, c = 7,249 \text{ \AA},$$

$$Z = 2, Pmn2_1, d_x = 2,635 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

In der Verbindung ist das Cd-Atom verzerrt tetraedrisch von den zwei exocyclischen S(1)-Atomen der beiden identischen Ringe und von zwei I-Atomen umgeben ($Cd-I = 2,710$ und $2,719 \text{ \AA}$, $Cd-S(1) = 2,609 \text{ \AA}$, $\angle I-Cd-I = 112,8^\circ$, $\angle S(1)-Cd-S(1') = 86,23^\circ$). In den Ethyltrithiocarbonat-Ringen betragen die Abstände und Winkel:⁵³⁵

$C(1)=S(1)$	1,685 \AA	$\angle S(1)=C(1)-S(2)$	124,3°
$C(1)-S(2)$	1,668 \AA	$\angle S(1)=C(1)-S(3)$	119,8°
$C(1)-S(3)$	1,655 \AA	$\angle S(2)-C(1)-S(3)$	116,0°

Diferrocenyltrithiocarbonat $(\pi-C_5H_5)Fe[\pi-C_5H_4-S-CS-S-H_4C_5-\pi]Fe(\pi-C_5H_5)$ kann auch als Eisen(II)-estersalz der Trithiokohlensäure angesehen werden.⁵³⁸ Die orange gefärbte Verbindung wurde ausführlich charakterisiert. Von $(\pi-C_5H_5)Fe[\pi-C_5H_4-CH(CH_3)-S-CS-SCH_3]$ liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor.⁵⁷⁹

Die Radikale $R'_nM[SC(SCH_3)_2] \cdot$ $R'_nM[\overline{S-C-S-CH=CH-S}] \cdot$
 $R'_nM[\overline{S-C-S-CH_2-CH_2-S}] \cdot$ mit $R'_nM = (H_3C)_3Si, (H_3C)_3Sn, (H_9C_4)_3Sn$ etc. wurden mit Hilfe von EPR-Spektren untersucht.⁵³⁷

7.2. Trithiocarbonate

Trithiocarbonate $[S_2CS]^{2-}$ werden im allgemeinen wie folgt hergestellt:¹

1. Umsetzung von Sulfiden oder Hydrogensulfiden mit Kohlenstoffdisulfid,
2. Reaktion von gelösten Metallsalzen mit $[S_2CS]^{2-}$ -Ionen zu schwerlöslichen Metalltrithiocarbonaten,
3. Umsetzung von Metallalkylen mit Trithiokohlensäure.

Speziellere Darstellungsmethoden sind weiter unten im Text erwähnt. Die hergestellten und charakterisierten Trithiocarbonate sind Tab. 23 zu entnehmen.

Für das freie $[S_2CS]^{2-}$ -Ion wurden mit der ab-initio-SCF-STO-6G-Methode die Nettoladungen der Atome zu S $-0,569$, C $-0,293$ und die Abstände und Winkel im Ion zu C—S = $1,730 \text{ \AA}$, $\angle SCS = 120^\circ$ berechnet.²⁸¹

TABELLE 23 Hergestellte und charakterisierte Trithiocarbonate*

[A = chemische Analyse, E = Elektronenabsorptionsspektrum, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektren, K = kernmagnetische Resonanzspektren, M = Massenspektren, T = thermisches Verhalten, X = Röntgendaten, dppe = Bis(diphenylphosphino)ethan, dppm = Bis(diphenylphosphino)methan, dt = Diethylentriamin, en = Ethylendiamin, triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]

Verbindung	Farbe	Charakterisierung	Literatur
$M_2[S_2CS]$ mit M = Na – Cs	orange bis rot	I	539
$M_2[S_2CS] \cdot H_2O$ mit M = Na – Cs	gelborange	I	539,540
$M[S_2CS]$ mit M = Sr, Ba	gelb	I	539
$Pb[S_2CS]$	rot	I	539
$[C(NH_2)_2][S_2CS]$	orange	A, E, I, K, M, T	82
$[(H_3C)_4N][S_2CS]$	orange	I	539
$[(H_3C)_4N][S_2CS] \cdot 4H_2O$	orange	I	539
$[(H_3C)_4N][S_2CS] \cdot H_2N-CO-H$	orange	I, X	541
$[(H_3C)_4N][S_2CSH]$		A	543
$[(H_3C)_4As][S_2CS]$	gelb	I	540
$(dppm)_4Cu_4[S_2CS]_2$	rotbraun	I, K, X	544
$[H_5C_6]_4E[Cu[S_2CS]]$ mit E = P, As	hellbraun	A, T	320
$Cd[S_2CS]$	gelb	I	539
$\{[(H_3C)_2P]_2N\} \{Mn(CO)_4[S_2CS]\}$	braungelb	I, T	545
$Mn_2(CO)_6[S_2CS]$	gelb	I, T	545
$(CO)_4Mn[S_2CS]Re(CO)_5$	gelb	I, T	545
$(CO)_4Re[S_2CS]Mn(CO)_5$	gelb	I, T	545
$Re_2(CO)_6[S_2CS]$	gelb	I, T	545
$[(H_3C)_4N_2][Fe[S_2CS]][S_2C-SC_2H_5][SC_2H_5]_2$	schwarz ?	X	546
$(triphos)Co[S_2CS]$	rot	A, E, I	42,291,293, 550
$(triphos)Co[S_2CS]Cr(CO)_5$	rotbraun	A, E, I	547
$(PR'_2)(\pi-C_3H_5)Co[S_2CS]$ mit R' = Alkyl, Aryl	rot		294,548,549
$K_3[Co[S_2CS]_3]$		A, E	551

*Weitere Trithiocarbonate im Text erwähnt

TABELLE 23 (Fortsetzung)*

Verbindung	Farbe	Charakterisierung	Literatur
$[(H_3C)_4N]_3[Co[S_2CS]_3]$	dunkelgrün	A, E	551
$\{(triphos)_2CoNi[S_2CS]\}[B(C_6H_5)_4]_2$	braun	A, E, K	552
$Ni[S_2CS]$	rötlich	A, E, I, T	553
$(en)_3Ni[S_2CS]$	gelb	A, E, I, T	553
$(triphos)Ni[S_2CS]$	orange	A, E, K	550, 552
$(triphos)Ni[S_2CS]Cr(CO)_5$	rotorange	A, E, K	552
$\{(triphos)_2Ni_2[S_2CS]\}[B(C_6H_5)_4]_2$	rotbraun	A, E, K	552
$(dppe)Ni[S_2CS]$	orange	A, E, I, T	547, 554
$(dppe)Ni[S_2CS]Cr(CO)_5$	rotorange	A, E, I	547
$K_2[Ni[S_2CS]_2]$	rot	A, E, I, T	540, 542, 553
$[(H_3C)_4N]_2[Ni[S_2CS]_2]$	rot	E	542
$[(H_3C)_4As]_2[Ni[S_2CS]_2]$	rot	I	540
$[Ni(NH_3)_6][Ni[S_2CS]_2]$		A, I	540
$[Ni(en)_3][Ni[S_2CS]_2]$	braunrot	E	542, 553
$[Ni(dt)_2][Ni[S_2CS]_2]$		A, E, I, T	553
$[(H_3C)_3P]_3(\pi-C_5H_5)_2Ru_2[S_2CS]$	rot	K, M	578
$[(H_3C)_3P]_nRhCl[S_2CS]$		I	555
$(triphos)RhH[S_2CS]$	rosa	A	300
$\{(triphos)Rh[S_2CS]\}[B(C_6H_5)_4]$	rot	I, K	151, 297
$[(H_3C)_3P]_2Pd[S_2CS]$		A, I	302
$(PR'_3)_2(F_3C_6)Pd_2[S_2CS]$	gelb	A, I, K	556
mit $R' = \text{Alkyl, Aryl}$			
$\{(PR'_3)_2(F_3C_6)Pd_2[S_2CS]\}[ClO_4]$	gelb	A, I, K	556
mit $R' = \text{Alkyl, Aryl}$			
$\{(PR'_3)_2(F_3C_6)PdPt[S_2CS]\}[ClO_4]$	gelb	A, I, K	556
mit $R' = \text{Alkyl, Aryl}$			
$(PR'_3)_2Pt[S_2CS]$	gelb	A, I, K	557
mit $R' = \text{Alkyl, Aryl}$			

*Weitere Trithiocarbonate im Text erwähnt

Das Infrarotspektrum von $K_2[S_2CS] \cdot H_2O$ wurde erneut aufgenommen und die Schwingungen zu Moden zugeordnet:⁵⁴⁰

910 cm^{-1}	$\nu(C=S)$
880	$\nu_{as}(C-S)$
560	$\nu_s(C-S)$
510	$\pi(CS_3)$

Guanidiniumtrithiocarbonat $[C(NH_2)_3]_2[S_2CS]$ entsteht beim Kochen von Guanidin in wäßrigem Aceton nach Zugabe von Kohlenstoffdisulfid.⁸² Es zeigt eine charakteristische $\nu(CS_2)$ -Bande bei 909 cm^{-1} .

$[(H_3C)_4N]_2[S_2CS] \cdot H_2N-CO-H$ kristallisiert monoklin mit⁵⁴¹

$$a = 15,98 \text{ \AA}, b = 9,38 \text{ \AA}, c = 11,29 \text{ \AA}, \beta = 99,50^\circ,$$

$$Z = 4, P2_1/a, d_x = 1,205 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

In dem Trithiocarbonat sind zwei Anionen und zwei $H_2N-CO-H$ -Moleküle über Wasserstoffbrücken $S \cdots H-N$ unter Ausbildung von Vierereinheiten ver-

knüpft ($S \cdots H = 2,45\text{--}3,46 \text{ \AA}$). Die Dimensionen im planaren $[S_2CS]^{2-}$ -Ion betragen:⁵⁴¹

C—S(1)	1,70 Å	$\angle S(1)\text{—C—S}(2)$	119,5°
C—S(2)	1,69 Å	$\angle S(1)\text{—C—S}(3)$	119,5°
C—S(3)	1,70 Å	$\angle S(2)\text{—C—S}(3)$	121,0°

Rotbraunes $(dppm)_4Cu_4[S_2CS]_2$ kristallisiert monoklin mit $(dppm = H_2C[P(C_6H_5)_2])^{544}$

$$a = 21,356 \text{ \AA}, b = 20,033 \text{ \AA}, c = 26,989 \text{ \AA}, \beta = 96,45^\circ,$$

$$Z = 4, C2/c, d_x = 1,22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}.$$

In der Verbindung liegt eine quadratische Anordnung der vier Cu-Atome vor, wobei zwei P-Atome aus den dppm-Liganden zwei Cu-Atome überbrücken. Jeder der beiden $[S_2CS]$ -Liganden ist über S-Atome an die vier Cu-Atome gebunden ($Cu\text{—}S = 2,308\text{--}2,406 \text{ \AA}$, $Cu\text{—}P = 2,272\text{--}2,347 \text{ \AA}$). Die Abstände und Winkel im $[S_2CS]^{2-}$ -Ion wurden zu

C—S(1)	1,74 Å	$\angle S(1)\text{—C—S}(2)$	122°
C—S(2)	1,75 Å	$\angle S(1)\text{—C—S}(3)$	120°
C—S(3)	1,67 Å	$\angle S(2)\text{—C—S}(3)$	118°

bestimmt.⁵⁴⁴

$Cu[S_2C\text{—}OC_2H_5]$ reagiert mit $K_2[S_2CS]$ in Aceton zu tiefrotbraunen $\{Cu[S_2CS]\}^-$ -Ionen. Aus der Lösung lassen sich durch Zugabe von $[(H_5C_6)_4E]Cl$ die hellbraunen Trithiocarbonatocuprate(I) $[(H_5C_6)_4E]\{Cu[S_2CS]\}$ ausfällen ($E = P, As$).³²⁰

$[(H_5C_2)_4N]_2\{Fe[S_2CS][S_2C\text{—}SC_2H_5][SC_2H_5]\}_2$ entsteht bei der Zersetzung von $[(H_5C_2)_4N]\{Fe[S_2C\text{—}SC_2H_5]\}_3$ in Acetonitril. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit⁵⁴⁶

$$a = 10,442 \text{ \AA}, b = 9,809 \text{ \AA}, c = 21,728 \text{ \AA}, \beta = 94,62^\circ,$$

$$Z = 2, P2_1/n, d_x = 1,475 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}.$$

Das dimere Anion ist zentrosymmetrisch aufgebaut, wobei die Fe-Atome verzerrt oktaedrisch von 6 S-Atomen umgeben sind. Die beiden Fe-Atome im Anion werden von zwei Ethylthioanthat- und zwei Ethylthio-Liganden über die S-Atome überbrückt ($Fe \cdots Fe' = 2,614 \text{ \AA}$, $Fe\text{—}S = 2,231\text{--}2,335 \text{ \AA}$). Die Abstände und Winkel im $[S_2CS]$ - und $[S_2C\text{—}SC_2H_5]$ -Liganden betragen:⁵⁴⁶

	$[S_2CS(3)]$	$[S_2C\text{—}S(3)C_2H_5]$
C—S(1)	1,719 Å	1,676 Å
C—S(2)	1,720 Å	1,698 Å
C—S(3)	1,663 Å	1,749 Å
$\angle S(1)\text{—C—S}(2)$	107,3°	126,8°
$\angle S(1)\text{—C—S}(3)$	125,6°	122,1°
$\angle S(2)\text{—C—S}(3)$	127,1°	110,6°

Rotes (triphos)Co[S₂CS] [triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan] entsteht bei der Umsetzung von elementarem Schwefel sowohl mit (triphos)Co(π-CS₂)²⁹¹ als auch mit {(triphos)Co[S₂C—P(CH₃)₃]}[B(C₆H₅)₄]₂²⁹³ in Tetrahydrofuran.

Die Einflüsse des Lösungsmittels (Dimethylsulfoxid, Aceton, Pyridin, Methanol), von Luft, Temperatur und Zeit auf die Elektronenabsorptionsspektren von {Ni[S₂CS]₂}²⁻ wurden untersucht.⁵⁴²

Orange gefärbtes (dppe)Ni[S₂CS] bildet sich bei der Reaktion von (dppe)NiCl₂ mit K₂[S₂CS] in einem Aceton/Wasser-Gemisch [dppe = Bis(diphenylphosphino)ethan].⁵⁵⁴ Die Parameter der Einelektronen-Reduktion und -Oxydation wurden mit Hilfe cyclischer Voltammetrie in Dichlormethan ermittelt. ESR-Parameter von {(dppe)Ni[S₂CS]₂}⁻ in H₂CCl₂ (bei -40 °C) und in "gefrorenen Lösungen" (bei -160 °C) werden mitgeteilt.⁵⁵⁴

Die Umsetzung von *trans*-(dppm)Rh(CO)Cl [dppm = Bis(diphenylphosphino)methan] mit CS₂ in Dichlormethan führt zu rotem (dppm)₂Rh₂(CO)Cl₂[C₂S₄], das mit Hilfe von Infrarot- und Kernresonanzspektren und mit einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.⁵⁵⁸ Die Verbindung kristallisiert monoklin mit

$$a = 22,311 \text{ \AA}, b = 22,843 \text{ \AA}, c = 22,838 \text{ \AA}, \beta = 115,21^\circ,$$

$$Z = 8, P2_1/c.$$

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle (A und B). Die beiden Atome Rh(1) und Rh(2) sind verzerrt oktaedrisch koordiniert (Rh(1)···Rh(2) = 2,810 Å, Rh—P = 2,326–2,371 Å, Rh—Cl = 2,427–2,529 Å, Rh—CO = 1,86–1,97 Å). Die [C₂S₄]-Liganden liegen als [S₂C—SCS] vor und überbrücken die beiden Rh-Atome derart, daß S(1) und S(2) an das Atom Rh(1), S(4) an das Atom Rh(2) gebunden sind. Folgende Dimensionen werden für den [S₂C—SCS]-Liganden angegeben:⁵⁵⁸

	S(1)—C(1)S(2)—S(3)—C(2)—S(4)	
	Molekül A	Molekül B
C(1)—S(1)	1,67 Å	1,73 Å
C(1)—S(2)	1,63 Å	1,64 Å
C(1)—S(3)	1,79 Å	1,73 Å
C(2)—S(3)	1,76 Å	1,74 Å
C(2)—S(4)	1,68 Å	1,63 Å
∠S(1)—C(1)—S(2)	127°	123°
∠S(1)—C(1)—S(3)	118°	119°
∠S(2)—C(1)—S(3)	115°	117°
∠C(1)—S(3)—C(2)	102°	104°
∠S(3)—C(2)—S(4)	116°	119°

[(H₅C₆)₃P]₂Pd[S₂CS] entsteht bei der Umsetzung von [(H₅C₆)₃P]₂Pd(CS₂) mit elementarem Schwefel in einem Benzol/CS₂-Gemisch.³⁰²

Folgende neuere *analytische Methoden* zur quantitativen Bestimmung von Tri-thiocarbonaten werden beschrieben:

1. Abtrennung von $[S_2CS]^{2-}$ -Ionen durch eine Lösung von $(H_9C_4)_3SnOH$ in Hexan und anschließende Titration mit *o*-Hydroxymercuribenzoessäure in Gegenwart von Dithizon als Indikator.⁵⁵⁹
2. Direkte oxidimetrische Bestimmung von $[S_2CS]^{2-}$ mit $[Fe(CN)_6]^{3-}$ unter Verwendung von Eisen(II)-Dimethylglyoxim oder Natriumnitroprussid als Indikator.⁵⁶⁰
3. Direkte Bestimmung von $[S_2CS]^{2-}$ in Gegenwart von SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ und SCN^- durch Titration mit *o*-Hydroxymercuribenzoat in Gegenwart von Natriumnitroprussid als Indikator.⁵⁶¹

Über die Darstellung von Trithiocarbonat-Harzen auf der Basis von Polystyrol wurde berichtet.⁵⁶² An den Harzen wurde die pH-Abhängigkeit von Pb(II), Cu(II), Ni(II) und Co(II) untersucht; Sorptionskapazitäten und -selektivitäten wurden ermittelt.

7.3. Perthiokohlensäure

Die Perthiokohlensäure H_2CS_4 , die in freier Form als Kohlenstoffsulfid-hydrogensulfid-hydrogendisulfid $SC(SH)(S-SH)$ vorliegt, entsteht bei der Umsetzung einer Suspension von $(NH_4)_2[S_2CS-S]$ in Dimethylether mit der stöchiometrischen Menge von $HCl(g)$ bei $-78^\circ C$, Entfernen des entstandenen NH_4Cl und des überschüssigen Ethers durch Vakuumbehandlung als gelber Feststoff, der bei $-36,5^\circ C$ zu einem roten Öl schmilzt.^{1,2}

In der Literatur liegen keine neueren Untersuchungen über die Perthiokohlensäure vor. Der gelbe Dimethylester der Perthiokohlensäure, $H_3CS-CS-S-SCH_3$ (= Methylthiothiocarbonyl-methyldisulfan) wurde durch Reaktion des Methylthioxanthats $K[S_2C-SCH_3]$ mit dem Methanthiosulfonsäure-S-methylester $H_3C-SO_2-SCH_3$ hergestellt und durch chemische Analysen und mit Elektronenabsorptions-, Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektren charakterisiert.²⁶⁶

Verbindungen, die mehrere $S-SR$ -Gruppen enthalten, können auch als Ester der Perthiokohlensäure aufgefaßt werden: Bis(perhaloalkyl)pentathiocarbonate $SC(S-SR)_2$ mit $R = CCl_3, C_2Cl_5, CCl_2CCl_2F$ etc.⁵⁶³ bzw. mit $R = CF_3$ ⁵⁶⁴ entstehen bei der Umsetzung des entsprechenden Sulfenylchlorids $RSCL$ mit $Ba[S_2CS]$ in Acetonitril ($R = CCl_3, C_2Cl_5$ etc.⁵⁶³) bzw. mit $Na_2[S_2CS] \cdot 3H_2O$ in Petrolether ($R = CF_3$ ⁵⁶⁴).

Die Reaktion zwischen Trichlormethylthiosulfonylchlorid $Cl_3CS-SCL$ und Tri-thiocarbonat führt zum Bis(trichlormethyl)heptathiodicarbonat $SC(S-S-SCCl_3)_2$ neben Chlortris(trichlormethyl)nonathiodicarbonat $ClC(S-S-SCCl_3)_3$.⁵⁶³

Chlortris(perhalomethyl)hexathiodicarbonat $ClC(S-SR)_3$ mit $R = CCl_3$ ⁵⁶³ bzw. CF_3 ⁵⁶⁴ bilden sich bei der Umsetzung von $SC(S-SCCl_3)_2$ mit SCL_2 bzw. bei der von $Tl_2[S_2CS]$ mit überschüssigem F_3CSCL . Von $SC(S-SCCl_3)_2$,

$\text{ClC(S—SCCl}_3)_3$ und $\text{ClC(S—S—SCCl}_3)_3$ wurden die Kristallstrukturen bestimmt.⁵⁶³

7.4. Perthiocarbonate

Perthiocarbonate $[\text{S}_2\text{CS—S}]^{2-}$ werden in allgemeinen hergestellt durch

1. Reaktion von Disulfiden oder Polysulfiden mit Kohlenstoffdisulfid,
2. Umsetzung von Sulfiden mit einer Lösung von Schwefel in Kohlenstoffdisulfid,
3. Reaktion von Trithiocarbonaten mit Schwefel.

Speziellere Methoden werden weiter unten im Text erwähnt. Die hergestellten und charakterisierten Perthiocarbonate sind in Tab. 24 wiedergegeben.

Die Infrarot- und Raman-Spektren von $\text{K}_2[\text{S}_2\text{CS—S}] \cdot \text{H}_3\text{COH}$ wurden im Bereich $4000\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und die Banden zu Moden zugeordnet.⁵⁶⁵ Die H_3COH -Moleküle sind sowohl untereinander als auch an die Anionen über H-Brücken gebunden: $\nu(\text{OH}) = 3400\text{ cm}^{-1}$ für $\text{OH}\cdots\text{O}$ und $\nu(\text{OH}) = 3240\text{ cm}^{-1}$ für $\text{OH}\cdots\text{S}$. Aufgrund der spektroskopischen Daten liegt keine C=S -Doppelbindung im Anion vor.⁵⁶⁵

Für die beiden nichtäquivalenten $[\text{S}_2\text{CS—S}]^{2-}$ -Ionen wurde eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt und Kraftkonstanten ($f(\text{C—S}) = 3,4\text{--}4,2\text{ mdyn}\cdot\text{Å}^{-1}$) sowie Frequenzen mit Potentialenergieverteilungen berechnet.⁵⁶⁵ Erneute infrarotspektroskopische Untersuchungen von $\text{K}_2[\text{S}_2\text{CS—S}] \cdot \text{H}_3\text{COH}$ ergaben unter

TABELLE 24 Hergestellte und charakterisierte Perthiocarbonate*

(A = chemische Analysen, E = Elektronenabsorptionsspektren, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektren, K = kernmagnetische Resonanzspektren, M = Massenspektren, T = thermisches Verhalten, X = Röntgendaten, DMF = *N,N*-Dimethylformamid, en = Ethylendiamin)

Verbindung	Farbe	Charakterisierung	Literatur
$\text{K}_2[\text{S}_2\text{CS—S}]$		E	542
$\text{K}_2[\text{S}_2\text{CS—S}] \cdot \text{H}_3\text{COH}$		I	540,565
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{As}]_2[\text{S}_2\text{CS—S}]$	gelb	I	540
$[(\text{H}_3\text{C})_4\text{N}]\{\text{Cu}[\text{S}_2\text{CS—S}]\}$	dunkelviolet	A, E, I, T	566
$[(\text{H}_3\text{C}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5)]\{\text{Cu}[\text{S}_2\text{CS—S}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	braun	A, E, I, T	566
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{P}(\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5)]\{\text{Cu}[\text{S}_2\text{CS—S}]_{0,3}[\text{S}_3]_{0,3}\}$	braunorange	A, E, I, T	566
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{P}]_2\{\text{MoS}[\text{S}_2\text{CS—S}]_2\} \cdot \text{DMF}$	rotorange	A, E, I, X	567
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{P}]_2\{\text{Mo}_2\text{S}_4[\text{S}_2\text{CS—S}]_2\} \cdot 1/2\text{ DMF}$	orangerot	A, E, I, X	567
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{P}]_2\{\text{Mn}[\text{S}_2\text{CS—S}]_2\} \cdot \text{DMF}$	rotorange	A	568
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{P}]_2\{\text{Mn}[\text{S}_2\text{CS—S}][\text{S}_4]\}$	orangerot	A	568
$[(\text{H}_3\text{C}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5)]_2\{\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{S}_2\text{CS—S}]\}_2$	orange	A, X	569
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{CS—S}]_2\}$	braun	A, I	540
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{CS—S}]_2\}$		E	542
$\text{K}_2[\text{Ni}[\text{S}_2\text{CS—S}]_2] \cdot \text{H}_3\text{COH}$		A, I	540
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{P}]_2\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{CS—S}]_2\}$	schwarz	A, X	568
	gelbbraun	A, E, I	570
$[(\text{H}_3\text{C}_6)_4\text{As}]_2\{\text{Ni}[\text{S}_2\text{CS—S}]_2\}$		E, I	540,542

*Weitere Perthiocarbonate im Text erwähnt

Berücksichtigung der bekannten Kristallstruktur⁵⁷¹ für die beiden nichtäquivalenten Anionen (A und B) folgende Zuordnungen:⁵⁴⁰

Anion A	Anion B	Zuordnung
974 cm ⁻¹	994 cm ⁻¹	$\nu(\text{C}=\text{S})$
839	818	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{S})$
539	535	$\nu_s(\text{C}-\text{S})$
494	494	$\nu(\text{S}-\text{S})$
478	478	$\pi(\text{CS}_3)$
334	334	$\delta(\text{SCS})$

Die Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{S}_2\text{CS}-\text{S}]$ mit H_2Cl_2 in Ethanol liefert gelbes 1,2,3,5,6-Pentathiepan $\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{S}$, das in der Natur als Lenthionin vorkommt.⁵⁶³

Nach Sättigung einer methanolischen Lösung von $[(\text{H}_3\text{C})_4\text{N}]\text{OH}$ mit H_2S und Zugabe von CS_2 und Schwefel entsteht gelbes $[(\text{H}_3\text{C})_4\text{N}]_2[\text{C}_2\text{S}_6] \cdot \frac{1}{2} \text{CS}_2$.⁵⁷² Aufgrund des Infrarotspektrums

1036–759 cm ⁻¹	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{S})$
534	$\nu(\text{C}-\text{S})$
484	$\nu(\text{S}-\text{S})$
470	$\pi(\text{CS}_3)$
347 und 278	$\delta(\text{SCS})$

kann angenommen werden, daß das $[\text{C}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Ion als Perthiodicarbonat-Ion $[\text{S}_2\text{CS}-\text{SCS}_2]^{2-}$ vorliegt.

Die elektrochemische Reduktion von CS_2 in Acetonitril unter Zusatz von $[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]\text{X}$ als Leitsalz ($\text{X} = \text{Br}, \text{ClO}_4$) an Schwefelelektroden (Kathodenpotential $-0,9 \text{ V}$) führt zum gelben, triklin kristallisierenden $[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]_2[\text{C}_2\text{S}_6]$, das wahrscheinlich als Perthiodicarbonat aufzufassen ist.⁵⁷³ Beim Alkylieren der Verbindung entstehen Alkylester der Trithiokohlensäure und Dialkyldisulfid. Im Infrarotspektrum der gelösten Substanz treten starke Banden bei 1050 und 770 cm⁻¹ auf. Ob das Anion identisch ist mit dem vorstehend beschriebenen, konnte nicht eindeutig geklärt werden.⁵⁷³

Ester der Perthiokohlensäure $\text{RS}-\text{CS}-\text{S}-\text{S}-\text{CS}-\text{SR}$ [Hexathioperoxydihydroxylsäure, Bis(alkylthiothiocarbonyl)disulfan] sind in der Literatur beschrieben.^{574,580}

Dunkelviolettes $[(\text{H}_3\text{C})_4\text{N}]\{\text{Cu}[\text{S}_2\text{CS}-\text{S}]\}$, braunes $[(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)]\{\text{Cu}[\text{S}_2\text{CS}-\text{S}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und braunorange gefärbtes $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)]\{\text{Cu}[\text{S}_2\text{CS}-\text{S}]\}_{0,5}[\text{S}_2]_{0,5}$ entstehen bei der Reaktion von in Natronlauge gelöstem $\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{S}_4)]$ in Gegenwart von CS_2 mit dem entsprechenden, großen "kugelförmigen" Kation.⁵⁶⁶

In mehreren Publikationen (Literaturzusammenstellung bei¹) aus den Jahren 1959–1969 wurden von Peyronel et al. Verbindungen beschrieben, die $[\text{Cu}_x\text{C}_y\text{S}_z]^n$ -Ionen enthalten. Eine Nachbearbeitung unter breiter Variation der Versuchsbedingungen zeigte, daß z.B. das eigenständige $[\text{Cu}_2\text{CS}_7]^{2-}$ -Ion nicht existiert.⁵⁷⁵

⁵⁷⁶ Die Umsetzungen wäßriger Lösungen von Ammoniumpolysulfid⁵⁷⁵ oder Hydrazinium- und Ethylendiammoniumpolysulfiden^{576,577} mit CuSO₄ in Gegenwart von CS₂ lieferte nur die entsprechenden Polythiocuprate(I).

Rotorange gefärbtes [(H₅C₆)₄P]₂{MoS[S₂CS—S]₂}·DMF bzw. orangerotes [(H₅C₆)₄P]₂{Mo₂S₄[S₂CS—S]₂}·¹/₂ DMF wurden durch Reaktion von CS₂ mit [(H₅C₆)₄P]₂{MoS(S₄)} bzw. mit [(H₅C₆)₄P]₂{Mo₂S₄(S₂)(S₄)} in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) hergestellt.⁵⁶⁷

[(H₅C₆)₄P]₂{MoS[S₂CS—S]₂}·DMF kristallisiert monoklin mit

$$a = 19,769 \text{ \AA}, b = 13,345 \text{ \AA}, c = 21,647 \text{ \AA}, \beta = 111,21^\circ,$$

$$Z = 4, P2_1/a, d_x = 1,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}.$$

In der Verbindung ist das Mo-Atom verzerrt tetragonal-pyramidal von 5 S-Atomen umgeben (Mo—S = 2,126–2,380 \AA).⁵⁶⁷ Von den beiden [S₂CS—S]-Liganden erfolgt die Bindung über die Atome S(1) und S(4) an das Mo-Atom; Dimensionen s. weiter unten.

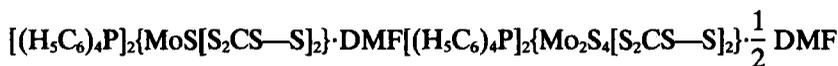
[(H₅C₆)₄P]₂{Mo₂S₄[S₂CS—S]₂}·¹/₂ DMF hat trikline Symmetrie mit

$$a = 10,748 \text{ \AA}, b = 12,262 \text{ \AA}, c = 22,377 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 75,66^\circ, \beta = 87,70^\circ, \gamma = 80,49^\circ,$$

$$Z = 2, P\bar{1}, d_x = 1,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}.$$

Jedes Mo-Atom ist verzerrt tetragonal-pyramidal von 5 S-Atomen derart koordiniert, daß zwei S-Atome die beiden Mo-Atome im dimeren Anion überbrücken (Mo—S = 2,108–2,418 \AA, Mo···Mo = 2,840 \AA); Abstände in den [S₂CS—S]-Liganden.⁵⁶⁷



S(1)S(2)C—S(3)—S(4)

C—S(1)	1,737 \AA	1,78 \AA
C—S(2)	1,651 \AA	1,61 \AA
C—S(3)	1,714 \AA	1,69 \AA
S(3)—S(4)	2,101 \AA	2,005 \AA
\sphericalangle C—S(3)—S(4)	106,7^\circ	107^\circ

Die Umsetzung einer Lösung von Mn(CO)Br in 5*N* NaOH mit Dichlormethan oder 4-Methyl-2-pentanone und Schwefel in Gegenwart des Phasentransferkatalysators [(H₅C₂)₃N(CH₂—C₆H₅)]Cl führt zu orange gefärbtem [(H₅C₂)₃N(CH₂—C₆H₅)₂]{Mn(CO)₃[S₂CS—S]₂}, das triklin mit

$$a = 9,128 \text{ \AA}, b = 9,720 \text{ \AA}, c = 13,308 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 71,91^\circ, \beta = 79,97^\circ, \gamma = 69,86^\circ$$

in der Raumgruppe P $\bar{1}$ mit $Z = 2$ ($d_x = 1,490 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) kristallisiert.⁵⁶⁹ In den Molekülen, die ein kristallographisches Inversionszentrum aufweisen, ist im

dimeren Anion jedes der beiden Mn-Atome von drei CO-Gruppen und drei S-Atomen verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei die beiden $[S_2CS-S]$ -Liganden über ihre S(2)- und S(4)-Atome die beiden Mn-Atome überbrücken. Folgende Angaben werden gemacht:⁵⁶⁹

	$S(1)S(2)C-S(3)-S(4)$		
Mn—S(2)	2,360 Å	C—S(1)	1,638 Å
Mn—S(4)	2,365 Å	C—S(2)	1,720 Å
Mn—S(4')	2,381 Å	C—S(3)	1,743 Å
		S(3)—S(4)	2,070 Å

Die Reaktion zwischen $[(H_5C_6)_4P]_2[Mn(S_x)(S_y)]$ mit $x + y = 11$ und CS_2 in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) ergibt rotorange gefärbtes $[(H_5C_6)_4P]_2\{Mn[S_2CS-S]_2\} \cdot DMF$. Die analoge Umsetzung in Acetonitril als Lösungsmittel führt zu orangerotem $[(H_5C_6)_4P]_2\{Mn[S_2CS-S][S_6]\}$.⁵⁶⁸

$[(H_5C_6)_4P]_2\{Ni[S_2CS-S]_2\}$ entsteht bei der Umsetzung von $[(H_5C_6)_4P]_2[Ni(S_4)_2]$ mit CS_2 in *N,N*-Dimethylformamid oder Dichlormethan.^{568,670} Die Verbindung kristallisiert triklin mit⁵⁶⁸

$$a = 9,231 \text{ \AA}, b = 10,156 \text{ \AA}, c = 13,694 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 82,48^\circ, \beta = 72,12^\circ, \gamma = 85,51^\circ,$$

$$Z = 1, P\bar{1}, d_x = 1,40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

Das Ni-Atom befindet sich im Symmetriezentrum des Moleküls und ist von vier S-Atomen planar umgeben (Ni—S = 2,165 und 2,174 Å). In den beiden identischen $[S_2CS-S]$ -Liganden betragen die Abstände und Winkel (Atombezeichnung s. oben):⁵⁶⁸

C—S(1)	1,707 Å	$\angle S(1)-C-S(2)$	122,1°
C—S(2)	1,678 Å	$\angle S(1)-C-S(3)$	120,0°
C—S(3)	1,711 Å	$\angle S(2)-C-S(3)$	117,8°
S(3)—S(4)	2,064 Å	$\angle C-S(3)-S(4)$	105,9°

Der Einfluß des Lösungsmittels (Dimethylsulfoxid, Aceton, Pyridin, Methanol), der von Luft, Temperatur und Zeit auf das Elektronenabsorptionsspektrum von $\{Ni[S_2CS-S]_2\}^{2-}$ wurde untersucht.⁵⁴²

Zur analytischen Bestimmung von $[S_2CS-S]^{2-}$ wurde die Extraktion mit $(H_3C_4)_3SnOH$ beschrieben.⁵⁵⁹

7.5. Thioxanthogensäuren

Thioxanthogensäuren $RS-CS-SH$ werden auch als Halbestere der Trithio-kohlensäure oder Alkyl(aryl)trithio-kohlensäuren bezeichnet. Neue, ausführliche Untersuchungen liegen über $RS-CS-SH$ mit $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CH(CH_3)_2, C_4H_9, CH(CH_3)(C_2H_5), C(CH_3)_3$ vor. Die Thioxanthogensäuren entstehen beim Versetzen einer wäßrigen, mit Diethylether überschichteten Lösung des entsprechenden Thioxanthats $K[S_2C-SR]$ mit verdünnter Salzsäure

bei 0 °C und können nach Abtrennung der etherischen Lösung als rote Öle gewonnen werden.⁵¹¹ Ihre Massenspektren werden mitgeteilt und Zerfallsschemata aufgestellt.

In den in *iso*-Octan gelösten Thioxanthogensäuren treten in den Elektronenabsorptionsspektren folgende charakteristische Absorptionsbereiche mit Zuordnungen auf:⁵¹¹

198–214 nm	$\sigma \rightarrow {}^1\pi^*$
214–247	
282–289	${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*$
306–311	${}^1n_s \rightarrow {}^1\pi^*$
447–462	${}^1n_s \rightarrow {}^3\pi^*$

Die ¹³C—NMR-Spektren der in Trichlormethan-d₁ gelösten Thioxanthogensäuren zeigen Signale (für R = CH₃) mit chemischen Verschiebungen von $\delta_c(\text{S}_2\text{C—S}) = 218,2$ ppm und $\delta_c(\text{CH}_3) = 22,7$ ppm.

Die chemischen Verschiebungen δ_H (in ppm) der H-Atome am °C-Atom von in CCl₄ gelösten *n*-Alkylthioxanthogensäuren lassen sich mit den Taft-Konstanten σ^* korrelieren:⁵¹¹

$$\delta_H(^{\circ}\text{C}) = 3,21 - 0,981 \cdot \sigma^*$$

Die Signale für die SH-Protonen liegen zwischen 6,63 und 6,45 ppm.⁵⁸¹

Die zu Moden zugeordneten Banden in den Infrarotspektren der o.g. Thioxanthogensäuren werden mitgeteilt.⁵⁸¹ Bei der Methylthioxanthogensäure treten bezüglich des [S—CS—SH]-Gerüsts folgende charakteristische Absorptionen auf:

2469 cm ⁻¹	$\nu(\text{SH})$	784 cm ⁻¹	$\gamma(\text{CSH})$
1096	$\nu(\text{C=S})$	717	$\nu(\text{C}(\text{sp}^3)\text{—S})$
923	$\delta(\text{CSH})$	498	$\nu_s(\text{CS}_2)$
833	$\nu_{as}(\text{CS}_2)$	470	$\gamma(\text{S=CS}_2)$

Der Zusammenhalt der Thioxanthogensäure-Moleküle im freien Zustand erfolgt über Wasserstoffbrücken. Aus den Lagen der $\nu(\text{SH})$ -Schwingungen der freien und in CCl₄ gelösten Säuren ergibt sich die Energie der Wasserstoffbrücke C=S···H—S zu $\Delta H = -1,4$ kcal·mol⁻¹.⁵⁸¹

Aus den Verschiebungen der ${}^1n_s \rightarrow {}^1\pi^*$ -Übergänge in den Elektronenabsorptionsspektren der in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Thioxanthogensäuren wurden für Wasserstoffbrücken der Art S—H···O< und <C=S···HO die Energien zu $\Delta H = -2,15$ und $-1,59$ kcal·mol⁻¹ ermittelt.⁵⁸¹

Die instabile, tiefgelb gefärbte 1,2-Ethanbis(trithiokohlensäure) HS—CS—SCH₂CH₂S—CS—SH [= Bis(methylenthioxanthogensäure)] entsteht aus dem K-Salz durch Umsetzung mit Salzsäure bei 0 °C.⁵⁸² Ihr Massenspektrum wird mitgeteilt und das Zerfallsschema aufgestellt.

In den Kernresonanzspektren der in Trichlormethan-d₁ gelösten Säure werden Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_H(\text{SH}) = 3,97$, $\delta_H(\text{CH}_2) = 3,60$ ppm und $\delta_c(\text{S}_2\text{C—S}) = 220,8$, $\delta_c(\text{CH}_2) = 36,8$ ppm registriert. Bezüglich des

[HS—CS—S]-Gerüsts zeigt die 1,2-Ethanbis(trithiokohlensäure) folgende charakteristische Absorptionen im Infrarotbereich:⁵⁸²

2500 cm ⁻¹	$\nu(\text{SH})$	818 cm ⁻¹	$\nu_{\text{as}}(\text{SCS})$
1082	$\nu(\text{C}=\text{S})$	770	$\gamma(\text{CSH})$
927	$\delta(\text{CSH})$		

Die in HCCl₃ gelöste Säure zeigt Absorptionen bei

243 nm $\sigma \rightarrow {}^1\pi^*$ -Übergang

282 ${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*$

329 ${}^1n_s \rightarrow {}^1\pi^*$

Über Ester von Thioxanthogensäure s. bei Trithiokohlensäureester. Die gelbgefärbten Ester der 1,2-Ethanbis(trithiokohlensäure) RS—CS—SCH₂CH₂S—CS—SR mit R = CH₃, C₂H₅ wurden durch Umsetzung einer Suspension des K-Salzes in Methanol mit dem entsprechenden Alkyliodid hergestellt und durch chemische Analysen sowie mit Elektronenabsorptions-, Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektren charakterisiert.⁵⁸²

Als weitere Methoden zur Herstellung der Ester RS—CS—SCH₂CH₂S—CS—SR werden die elektrochemische Reduktion von 2-Thioxo-1,3-dithiolan in *N,N*-Dimethylformamid in Gegenwart von [(H₉C₄)₄N]Br mit anschließender Alkylierung⁵⁸³ sowie die Umsetzung von 2,2'-[1,2-Ethandiylobis(thio)]bis-1,3-dithiolan mit LiC₄H₉ in Tetrahydrofuran bei -5 bis -10 °C mit anschließender Alkylierung⁵⁸⁴ beschrieben.

1,2-Ethanbis(methyltrithiocarbonat) H₃CS—CS—SCH₂CH₂S—CS—SCH₃ kristallisiert triklin mit den bei -40 °C erhaltenen Gitterdimensionen:⁵⁸⁵

$$a = 6,769 \text{ \AA}, b = 8,334 \text{ \AA}, c = 11,222 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 80,93^\circ, \beta = 72,01^\circ, \gamma = 78,58^\circ,$$

$$Z = 2, P\bar{1}, d_x = 1,553 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}.$$

Die Elementarzelle enthält zwei konformationsisomere Moleküle (A und B), wobei jedes Molekül zentrosymmetrisch aufgebaut ist. Die Atomabstände und Winkel in den Molekülen betragen (bei -40 °C):⁵⁸⁵

H ₃ C(1)—S(2)—C(2)S(1)—S(3)—C(3)H ₂ —	Molekül A	Molekül B
C(1)—S(2)	1,788 Å	1,788 Å
C(2)—S(2)	1,738 Å	1,743 Å
C(2)—S(1)	1,637 Å	1,623 Å
C(2)—S(3)	1,746 Å	1,753 Å
C(3)—S(3)	1,807 Å	1,805 Å
C(3)—C(3')	1,526 Å	1,503 Å
\sphericalangle C(1)—S(2)—C(2)	103,4°	103,5°
\sphericalangle S(2)—C(2)—S(1)	126,0°	126,4°
\sphericalangle S(2)—C(2)—S(3)	107,5°	106,9°
\sphericalangle S(1)—C(2)—S(3)	126,5°	126,7°

7.6. Thioxanthate

Die Darstellung von Thioxanthaten $[\text{S}_2\text{C—SR}]^-$, die auch als Halbestersalze der Trithiokohlensäure oder als Alkyl(aryl)trithiocarbonate bezeichnet werden, erfolgt im allgemeinen

1. durch Reaktion von Thiolaten mit Kohlenstoffdisulfid,
2. durch Umsetzung gelöster Metallsalze mit Thioxanthaten zu schwerlöslichen Metallthioxanthaten.

Weitere speziellere Methoden sind weiter unten erwähnt. Die hergestellten und charakterisierten Thioxanthate der *Hauptgruppenelemente* sind in Tab. 25 zusammengestellt; röntgenkristallographische Daten sind Tab. 26 zu entnehmen.

Die gelben Thioxanthate $\text{M}[\text{S}_2\text{C—SR}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5), \text{C}(\text{CH}_3)_3$ wurden durch Umsetzung des Thiols mit CS_2 und dem entsprechenden Hydroxid bei -20°C hergestellt und ausführlich charakterisiert.⁵⁸⁸ Sie zersetzen sich an der Luft nach



In Wasser gelöst zeigen sie folgende charakteristische Absorptionen in den Elektronenabsorptionsspektren:⁵⁸⁸

202 und 235 nm	$\sigma \rightarrow {}^1\pi^*$ -Übergang
298	${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*$
326	${}^1n_s \rightarrow {}^1\pi^*$
420	${}^1n_s \rightarrow {}^3\pi^*$

Bei den in Dimethylsulfoxid- d_6 gelösten Alkalimetallthioxanthaten mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ wird in den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren das Signal der $\text{S}_2\text{C—S}$ -Gruppe mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}}(\text{S}_2\text{C—S}) = 239\text{—}241$ ppm registriert.⁵⁹⁰

Die o.g. Thioxanthate weisen in den Infrarotspektren charakteristische Absorptionsbereich bei

1015–988 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$
874–830	$\nu(\text{C}(\text{sp}^2)\text{—S})$
816–792	$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$
728–620	$\nu(\text{C}(\text{sp}^3)\text{—S})$

Infrarot- und Raman-Spektren von $\text{K}[\text{S}_2\text{C—SCH}_3]$ werden mitgeteilt.⁵⁸⁹ Eine Normalkoordinatenanalyse wurde durchgeführt und Kraftkonstanten sowie Potentialenergieverteilung für das $[\text{S}_2\text{C—SCH}_3]$ -Gerüst berechnet.

Die 1,2-Ethanbis(trithiocarbonate) $\text{M}_2[\text{S}_2\text{C—SCH}_2\text{CH}_2\text{S—CS}_2]$ [Bis(methylthioxanthate)] entstehen aus dem entsprechenden 1,2-Ethandithiolaten durch Einschubreaktion mit CS_2 ; hergestellt und charakterisiert wurden die Verbindungen mit $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$.⁵⁸⁶

In den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der in Dimethylsulfoxid- d_6 gelösten 1,2-Ethanbis(trithiocarbonate) treten Signale mit chemischen Verschiebungen von

TABELLE 25 Hergestellte und charakterisierte Thioanthate der Hauptgruppenelemente*

[A = chemische Analyse, E = Elektronenabsorptionsspektrum, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektrum, K = kernmagnetisches Resonanzspektrum, M = Massenspektrum, T = thermisches Verhalten, X = Röntgendaten, DME = Dimethoxyethan, T = Tetrahydrofuran, triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]

Verbindung	R	Farbe	Charakterisierung
$\text{Li}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SRS}-\text{CS}_2]$	$(\text{CH}_2)_2$	gelb	A, E, I, K, M, T
$\text{Li}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SRS}-\text{CS}_2] \cdot 4\text{DME}$	$(\text{CH}_2)_2$	gelb	X
$\text{M}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	C_4H_9	gelb	A, E, I, K
mit M = Na - Cs			
$\text{M}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{SRS}-\text{CS}_2]$	$(\text{CH}_2)_2$	gelb	A, E, I, K, M, T
mit M = Na - Cs			
$\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$	CH_3	gelb	I, K
$\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$	gelb	A, E, I, K, T
$\text{Ga}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$	Alkyl, Aryl	gelblich	
$\text{In}[\text{S}_2\text{C}-\text{SRSH}]$	$(\text{CH}_2)_4$	tiefgelb	A
	$(\text{CH}_2)_6$	gelborange	
	$(\text{CH}_2)_2$	rot	A, E, I, K, M, T
	H	gelb	A
$\text{Ti}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{SRS}-\text{CS}_2]$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		X
$(\text{NH}_4)_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SRS}-\text{CS}_2]$	CH_3	gelborange	A, E, I, K, M
$[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}][\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$	CH_3	gelborange	A, E, I, K, M
$(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{P}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{S}$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_9$		A, E, I, T
$\text{S}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_9$		E, I, T
$\text{S}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_9$		A, E, I, T
$\text{Se}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_9$		A, E, I, T
$\text{Te}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_9$	orange	A, E, I, T
$\text{TeX}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_9$	rot	A, E, I, T
mit X = Br, I			
$\text{TeBr}_3[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$	gelb	E, I, T
$(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{Te}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$	$\text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$	gelb	A, I, K, M, T
	$\text{CH}_2 - \text{C}_4\text{H}_9$	gelborange	A, K, T

*Weitere Thioanthate im Text erwähnt

TABELLE 26 Röntgenkristallographische Daten von Thioxanthaten

[bipy = Bipyridin, DME = Dimethoxyethan, dppm = Bis(diphenylphosphino)methan, THF = Tetrahydrofuran, triphos = Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Z	Raumgruppe	d, $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$
$\text{Li}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CS}_2]\cdot 4\text{DME}$	8,827	15,191	13,304	—	107,13	—	2	P2 ₁ /n	1,21
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]\{\text{S}_2\text{C}-\text{SH}(\text{CH}_2)_3\}\cdot 0,5\text{H}_2\text{S}$ (bei -133°C)	9,575	9,471	29,747	—	98,87	—	4	P2 ₁ /c	
$\text{Cu}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_4]\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_4$	31,532	20,700	23,725	—	114,16	—	8	C2/c	1,54
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]\text{Cu}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_2\text{S}-\text{CS}_2]$	53,573	12,759	22,856	—	104,6	—	8	C2/c	1,236
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_4]\cdot 0,5\text{CS}_2$	16,081	14,106	17,565	—	93,99	—	4	P2 ₁ /c	1,356
$\text{Ag}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_4\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\{\text{SC}_4\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\cdot 8\text{HClCl}_3$	17,897	27,131	19,111	—	113,59	—	2	P2 ₁ /n	1,50
$\text{Cd}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_4]\cdot \text{bipy}$	22,184	9,001	12,687	—	99,90	—	4	C2/c	1,565
$\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}(\text{CH}_3)_2]$	6,14	10,24	12,924	109,71	93,25	99,80	2	P $\bar{1}$	1,76
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}]\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}(\text{CH}_3)_2]$	6,355	12,252	13,061	92,96	93,65	85,16	2	P $\bar{1}$	1,73
$\text{Mo}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_4]$	23,65	9,85	15,95	—	120,64	—	4	C2/c	2,19
$\{[(\pi\text{-C}_4\text{H}_7-\text{CH}_3)\text{Mo}]_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_3]\}$ $[\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}]\}_n$	11,676	13,992	14,286	—	116,26	—	4	P2 ₁ /c	
$\text{W}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]$ (bei 20°C)	11,205	—	9,668	—	—	—	2	P4 ₂ /n	2,006
$\text{W}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]$ (bei -160°C)	11,108	—	9,489	—	—	—	2	P4 ₂ /n	2,078
$\text{W}(\text{I}_2)[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]$	15,417	—	7,074	—	—	—	2	P4 ₂ /n	2,701
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]$	27,106	10,050	13,108	—	66,18	—	8	C2/c	2,051
$(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{N}[\text{Fe}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]]_2$	14,971	39,597	25,167	—	105,37	—	24	P2 ₁ /n	1,501
$(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{N}[\text{Fe}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]\{\text{SC}_2\text{H}_5\}[\text{S}_2\text{CS}]]_2$	10,442	9,809	21,728	—	94,62	—	2	P2 ₁ /n	1,475
{triphos}Co $[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_3]\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\cdot 1,5\text{THF}$	42,420	10,221	35,449	—	124,93	—	8	C2/c	1,301
$\{[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]\}[\text{PF}_6]$	18,676	10,511	24,432	—	99,42	—	4	C2/c	1,438
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}](\pi\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_7]$	10,88	10,06	12,82	105,05	95,00	101,17	2	P $\bar{1}$	1,446
(dppm) $_2\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})[\text{S}_2\text{C}-\text{SCS}]$	22,311	22,843	22,838	—	115,21	—	8	P2 ₁ /c	

$\delta_{\text{C}}(\text{S}_2\text{C}-\text{S}) = 239,2$ ppm und $\delta_{\text{C}}(\text{CH}_2) = 39,9$ ppm auf.⁵⁸⁶ Ihr Verhalten gegen Schwer- und Übergangsmetallionen wurde untersucht.

Im gelben $\text{Li}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CS}_2] \cdot 4\text{DME}$ sind die Li-Ionen verzerrt oktaedrisch von vier O-Atomen (aus DME-Molekülen) und zwei S-Atomen mit Abständen von $\text{Li}-\text{O} = 2,063-2,234$ Å sowie $\text{Li}-\text{S} = 2,699$ und $2,794$ Å umgeben (DME = 1,2-Dimethoxyethan). Das Anion besteht aus zwei identisch aufgebauten Hälften. Folgende Dimensionen werden angegeben.⁵⁸⁷

$\text{S}(1)\text{S}(2)\text{C}(1)-\text{S}(3)-\text{C}(2)-$			
C(1)—S(1)	1,671 Å	$\sphericalangle \text{S}(1)-\text{C}(1)-\text{S}(2)$	126,6°
C(1)—S(2)	1,672 Å	$\sphericalangle \text{S}(1)-\text{C}(1)-\text{S}(3)$	121,6°
C(1)—S(3)	1,77 Å	$\sphericalangle \text{S}(2)-\text{C}(1)-\text{S}(3)$	111,2°
S(3)—C(2)	2,26 Å		
C(2)—C(2')	1,34 Å		

Eine Insertionsreaktion von CS_2 in $\text{GaI}_2[\text{SR}]$ führt zu gelblich gefärbtem $\text{GaI}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$, das nicht isoliert wurde ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$).⁵⁹¹ Die Reaktion zwischen dem Thiolat $\text{In}[\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}]$ und CS_2 ergab $\text{In}[\text{S}_2\text{C}-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}]$; hergestellt wurden die Verbindungen mit $n = 4$ (tiefgelb) und 6 (gelborange).⁵⁹²

Im $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}][\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{O}, 5\text{H}_2\text{S}$ liegen starke Wasserstoffbrückenbindungen vor. Zwei Anionen sind über H_2S -Moleküle zu dimeren Einheiten verknüpft ($\text{S} \cdots \text{S} = 3,560$ Å).⁵¹³

Die Reaktion von $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_3]$ mit Chlorsulfanen S_xCl_2 ($x = 1$ und 2) führt zu den gelborange gefärbten Bis(methylthiothiocarbonyl)sulfanen $\text{S}[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_3]_2$ und $\text{S}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_3]_2$.⁵⁸⁰ Die in Trichlormethan- d_1 gelösten Verbindungen zeigen in den ^{13}C -NMR-Spektren Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}}(\text{S}_2\text{C}-\text{S}) = 221,5-222,5$ ppm und $\delta_{\text{C}}(\text{SCH}_3) = 21,2$ ppm. Die charakteristischen Bereiche in den Infrarotspektren liegen bei:⁵⁸⁰

1050 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{S})$
870-860	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$
500-490	$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$
480	$\nu(\text{S}-\text{S})$

$\text{Se}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ konnten durch Umsetzung von $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$ mit dem Selenopentathionat $\text{Na}_2\text{Se}_4\text{O}_6$ in einem Wasser/Essigsäure-Gemisch bei 0°C hergestellt werden.⁵⁹³ Sie reagieren mit Br_2 zu $\text{SeBr}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$. Orange gefärbtes $\text{Te}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ wurde auf analogem Wege, jedoch unter Verwendung von $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_6$, hergestellt.⁵⁹³ Sie lassen sich mit Br_2 bzw. I_2 zu $\text{TeBr}_x[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$ mit $x = 1$ und 3 bzw. zu $\text{TeI}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$ umsetzen.

Die Umsetzung sowohl von $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{TeCl}$ mit $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$ ³⁷⁶ als auch die von $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{Te}[\text{SR}]$ mit CS_2 in Diethylether bei -20°C ⁵⁹⁴ führt zu den gelb bis orange gefärbten Thioxanthaten $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{Te}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$; isoliert wurden die Verbindungen mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$. In den Kernresonanzspektren (^{13}C - und ^{129}Te -NMR) zeigen sie charakteristische Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}}(\text{S}_2\text{C}-\text{S}) = 240,4-241,4$ ppm und $\delta_{\text{Te}} = 747-754$ ppm.⁵⁹⁴ Die Thioxanthate

$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{Te}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$ zersetzen sich in Lösung unter CS_2 -Abspaltung, bei höheren Temperaturen entstehen $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{Te}$ und $\text{H}_5\text{C}_6-\text{SR}$.³⁷⁶

Die hergestellten und charakterisierten Thioxanthate der *Nebengruppenelemente* sind Tab. 27 zu entnehmen; röntgenkristallographische Daten sind in Tab. 26 aufgelistet.

Kupfer(I)-thioxanthate $\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ lösen sich in ethanolschen oder acetonischen Lösungen von $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$ auf. Aus den Lösungen konnten durch Zugabe von $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]\text{Cl}$ folgende Thioxanthatocuprate(I) isoliert werden:⁵⁹⁰ $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]\{\text{Cu}_n[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]_{n+1}\}$ mit $n = 1$ (schwarzrot), 2 (hellrot), 4 (rot), 6 (braun) sowie rotbraunes $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]\{\text{Cu}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_4\text{H}_9]_5\}$ und $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]\{\text{Cu}_6[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]_7\}$.

Im rotbraunen $\text{Cu}_8[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_3\text{H}_{11}]_4[\text{SC}_3\text{H}_{11}]_4$ liegt ein ungewöhnlich aufgebaute Cu_8C_{12} -Käfig vor, in dem die Thiolat-S-Atome drei Cu-Atome überbrücken.^{595,596} In der Verbindung existieren zwei Typen von Thioxanthat-Liganden: ohne Brückenfunktion und mit Doppelbrückenfunktion. Als Grenzwerte werden $\text{Cu}-\text{S} = 2,237-2,301 \text{ \AA}$, $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 2,652-3,200 \text{ \AA}$ und $\text{C}-\text{S} = 1,656-1,769 \text{ \AA}$ angegeben.

$\text{Cu}_8[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_5\text{H}_{11}]_4[\text{SC}_5\text{H}_{11}]_4$ reagiert mit $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}$ zu gelbem $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_5\text{H}_{11}]$.⁵⁹⁶ Die Umsetzung von $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Cu}[\text{BH}_4]$ mit CS_2 in Dichlormethan ergibt gelbes Methanbis(trithiocarbonat) $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_4\text{Cu}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_2\text{S}-\text{CS}_2]$.^{16,597} In der Verbindung ist jedes Cu-Atom verzerrt tetraedrisch mit zwei P- und zwei S-Atomen koordiniert ($\text{Cu}-\text{P} = 2,254-2,276 \text{ \AA}$, $\text{Cu}-\text{S} = 2,411-2,479 \text{ \AA}$). Im Anion betragen die Abstände und Winkel:¹⁶

	$\text{S}(1)\text{S}(2)\text{C}(1)-\text{S}(5)-\text{C}(3)-\text{S}(6)-\text{C}(2)\text{S}(3)\text{S}(4)$			
$\text{C}(1)-\text{S}(1)$	1,647 Å	$\sphericalangle \text{S}(1)-\text{C}(1)=\text{S}(2)$	122,2°	
$\text{C}(1)-\text{S}(2)$	1,697 Å	$\sphericalangle \text{S}(1)-\text{C}(1)-\text{S}(5)$	124,4°	
$\text{C}(1)-\text{S}(5)$	1,759 Å	$\sphericalangle \text{S}(2)-\text{C}(1)-\text{S}(5)$	113,3°	
$\text{C}(2)-\text{S}(3)$	1,718 Å	$\sphericalangle \text{S}(3)-\text{C}(2)-\text{S}(4)$	120,9°	
$\text{C}(2)-\text{S}(4)$	1,652 Å	$\sphericalangle \text{S}(3)-\text{C}(2)-\text{S}(6)$	113,7°	
$\text{C}(2)-\text{S}(6)$	1,725 Å	$\sphericalangle \text{S}(4)-\text{C}(2)-\text{S}(6)$	125,3°	
$\text{C}(3)-\text{S}(5)$	1,791 Å	$\sphericalangle \text{S}(5)-\text{C}(3)-\text{S}(6)$	113,6°	
$\text{C}(3)-\text{S}(6)$	1,815 Å	$\sphericalangle \text{C}(1)-\text{S}(5)-\text{C}(3)$	104,3°	
		$\sphericalangle \text{C}(2)-\text{S}(6)-\text{C}(3)$	102,5°	

Im orange gefärbten $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]\cdot 0,5\text{CS}_2$ sind die Cu-Atome pseudotetraedrisch von zwei P- und zwei S-Atomen umgeben ($\text{Cu}-\text{P} = 2,255$ und $2,258 \text{ \AA}$, $\text{Cu}-\text{S} = 2,440$ und $2,452 \text{ \AA}$). Die Dimensionen im Anion betragen:⁵⁹⁸

$\text{C}-\text{S}(1)$	1,681 Å	$\sphericalangle \text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(2)$	122,1°
$\text{C}-\text{S}(2)$	1,675 Å	$\sphericalangle \text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(\text{R})$	115,0°
$\text{C}-\text{S}(\text{R})$	1,754 Å	$\sphericalangle \text{S}(2)-\text{C}-\text{S}(\text{R})$	122,9°

TABELLE 27 Hergestellte und charakterisierte Thioxanthate der Nebengruppenelemente*

[A = chemische Analyse, E = Elektronenabsorptionsspektrum, I = Infrarot- und/oder Raman-Spektrum, K = kernmagnetisches Resonanzspektrum, M = Massenspektrum, T = thermisches Verhalten, X = Röntgendaten, bipy = Bipyridin, dppm = Bis(diphenylphosphino)methan, phen = Phenanthrolin, py = Pyridin, tmen = Tetramethylethandiamin]

Verbindung	R	Farbe	Charakterisierung
$\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_7 - \text{C}_6\text{H}_5$	rotbraun	A, I, T
$\text{Cu}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_4[\text{SR}]_4$	C_3H_7	rotbraun	A, I, T
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$	C_3H_{11}	rotbraun	A, I, K, M, T, X
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Cu}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SRS}-\text{CS}_2]$	CH_3	gelb	A, I, K, M
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}] \cdot 0,5\text{CS}_2$	C_4H_5	orange	A, I, K, X
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}][\text{Cu}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_{n+1}]$ mit $n = 1, 2, 4, 6$	C_2H_5	rot bis braun	T, X A, I, K, T
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}][\text{Cu}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_5]$	C_2H_6	rotbraun	A, I, T
$[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}][\text{Cu}_6[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_7]$	$\text{CH}_7 - \text{C}_6\text{H}_5$	rotbraun	A, I, T
$\text{Ag}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2[\text{SR}]_2 \cdot 8\text{HCCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	gelb	I, X
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Au}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$	C_2H_5	gelb	A
$\text{Zn}[\text{S}_2\text{C}-\text{SRS}] \cdot \text{phen}$ mit $n = 2, 3, 4, 6$	$(\text{CH}_3)_n$	gelb	A, K, X
$\text{Cd}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2 \cdot \text{bipy}$	C_2H_6	gelb	A, K
$\text{Cd}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2 \cdot \text{phen}$	C_4H_6	gelb	A
$\text{Cd}[\text{S}_2\text{C}-\text{SRS}] \cdot \text{phen}$ mit $n = 3, 6$	$(\text{CH}_3)_n$	gelb	A
$\text{Cd}[\text{S}_2\text{C}-\text{SRS}] \cdot \text{tmen}$ mit $n = 4, 6$	$(\text{CH}_2)_n$	gelb	A
$\text{VO}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_3$	$(\text{CH}_2)_6$	grünlich	A, E, I, K, M, T
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	rotorange	A, I, K
$\text{Cr}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_3$	$\text{CH}_7 - \text{C}_6\text{H}_5$	blau	A, I, K
$\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$	$\text{CH}_7 - \text{C}_6\text{H}_5$	blau	E
$\text{Mo}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_4$	C_2H_5	schwarzgrün	A, E, I, K, T
	C_4H_5	rot	A
	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_9$	blauschwarz	A, E, I, K, T
$\{\text{Mo}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_4\}[\text{PF}_6]$	C_2H_5	violett	A
$\text{Mo}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_4$	C_3H_7	dunkel	A
$\text{Mo}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_6$	$\text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$	rot	A, E, I, K
$\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2$	$\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$	rot	A
		rot	A, E, I, K, X

$[(H_5C_6)_3P]MoO[S_2C-SR]_2$	C_3H_7	gelb	K, X
$[(H_5C_6)_3P]MoO[S_2C-SR]_2$	C_3H_7	gelb	A, E, I, K
$Mo_2O_4[S_2C-SR]_4$	$C_2H_5 - C_4H_9$	purpur	A, E, I, K, X
$Mo_2O_4[S_2C-SR]_2$	C_3H_7, C_4H_9	gelborange	A, E, I, K, T
$Mo(CO)_4[S_2C-SR]_2$	C_4H_9	rot	
$(\pi-C_3H_5)Mo(CO)_2[S_2C-SR]$	CH_3, C_2H_5	rot	A, I, K, T
$(\pi-C_3H_5)Mo(NO)[S_2C-SR]_2$	CH_3, C_2H_5	orange	A, I, K
$(\pi-C_3H_5)Mo(NO)[S_2C-SR]$	CH_3, C_2H_5	orange	A, I, K
$\{[(\pi-C_4H_7-CH_3)Mo]_2[S_2C-SR] [S-CH=CH-S] \}$	CH_3	orange	A, K, X
$W[S_2C-SR]_4$	$C_3H_5 - C_4H_9$	schwarzblau	A, E, I, K, M, T, X
$W(t_3)[S_2C-SR]_4$	C_3H_5	messing	A, E, I, K, M, T, X
$W_2O_4[S_2C-SR]_4$	C_3H_5	olivgrün	I
$W_2S_3[S_2C-SR]_4$	C_3H_5	schwarzgrün	A, E, I, K, M, T
$W(CO)_4[S_2C-SR]$	CH_3, C_2H_5	dunkelrot	I, K, T
$(\pi-C_4H_5)W(CO)_2[S_2C-SR]$	$C_3H_7, CH_2-C_6H_5, C_6H_5-CH_3$	dunkelrot	A, K, X
$(\pi-C_4H_5)W(CO)_4[S_2C-SR]$	C_3H_5	orange	I, K, T
$Mn[S_2C-SR]_2$	C_2H_5, C_4H_9	braun	ESR-Spektren
$Mn(CO)_4[S_2C-SR]$	CH_3, C_2H_5	gelb	A, I, K, T
$Re(CO)_4[S_2C-SR]$	CH_3	gelb	A, I, K, T
mit n = 4, 5			
$Fe(CO)_2[S_2C-SR]$	CH_3	orange	A, I, K, T
$[(H_5C_6)_3N][Fe[S_2C-SR]_3]$	C_3H_5	schwarz	X
$[(H_5C_6)_3N]_2[Fe[S_2C-SR][SR][S_2CS]_2]$	C_2H_5	schwarz ?	X
$\{(\text{triphos})Co[S_2C-SR][B(C_6H_5)_3] \cdot 1,5THF\}$	CH_3	grün	A, E, I, X
$Ni[S_2C-SR]_2$	CH_3	schwarz	I
$\{[(H_5C_6)_3P](\text{triphos})Ni[S_2C-SR][B(C_6H_5)_3]\}$	CH_3	orange	A
$Ru(CO)_4[S_2C-SR]$	C_2H_5, C_3H_7	gelb	A, I, K, T
$[(H_5C_6)_3P]_2Ru[S_2C-SR]_2$	$CH_2-C_6H_5, C_6H_5-CH_3$	gelborange	A, E
$\{[(H_5C_6)_3P]_2Ru[S_2C-SR][PF_6]\}$	C_2H_5, C_3H_7	gelborange	A, E, X
$[(H_5C_6)_3P](\pi-C_3H_5)Ru[S_2C-SR]$	C_2H_5, C_3H_7	rotbraun	A, E
$(\text{dppm})_2Rh_2Cl_2(CO)[S_2C-SR]$	$CH_2-C_6H_5, C_6H_5-CH_3$	rotbraun	A, E
$Pd[S_2C-SR]_2$	$C_2H_5, C_6H_5-CH_3$	rot	A, K, T, X
$Pt[S_2C-SR]_2$	CS	rot	I, K, X
	CH_3	orangerot	I
	CH_3	dunkelgelb	I

*Weitere Thioantheate im Text erwähnt

Das gelbe $\text{Ag}_3[\text{S}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-(\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2[\text{SC}_6\text{H}_2-2,4,6,(\text{C}_3\text{H}_7)_3] \cdot 8\text{HCl}$ besitzt eine ungewöhnliche Struktur, in der 8 Ag-Atome in einer Ebene liegen und das Molekül im Mittelpunkt ein Symmetriezentrum enthält.⁵⁹⁹ Die Abstände im $[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$ -Liganden wurden zu $\text{C}-\text{S} = 1,648-1,720 \text{ \AA}$ bestimmt.

Die Umsetzung von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{AuI}$ mit $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]$ in Tetrahydrofuran liefert intermediär $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Au}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]$, das unter CS_2 -Abspaltung in $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Au}[\text{SC}_2\text{H}_5]_2\text{Au}(\text{CH}_3)_2$ zerfällt.³⁹⁶

Das gelbe $\text{Cd}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_4\text{H}_9]_2 \cdot \text{bipy}$ enthält in der Molekel eine zweizählige Achse (bipy = Bipyridin). Das Cd-Atom ist verzerrt oktaedrisch mit zwei N- und vier S-Atomen koordiniert ($\text{Cd}-\text{N} = 2,363 \text{ \AA}$, $\text{Cd}-\text{S} = 2,664$ und $2,704 \text{ \AA}$). Die Abstände und Winkel im $[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$ -Liganden sind:⁶⁰¹

$\text{C}-\text{S}(1)$	$1,676 \text{ \AA}$	$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(2)$	$123,8^\circ$
$\text{C}-\text{S}(2)$	$1,679 \text{ \AA}$	$\angle \text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(\text{R})$	$121,8^\circ$
$\text{C}-\text{S}(\text{R})$	$1,738 \text{ \AA}$	$\angle \text{S}(2)-\text{C}-\text{S}(\text{R})$	$114,4^\circ$

Die rotorange gefärbten Thioxanthate des Vanadiums(V) $\text{VO}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_3$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ entstehen aus einer Lösung von KVO_3 in Natronlauge und $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$, Zugabe von Dichlormethan und unter Schütteln Erniedrigung des pH-Wertes bis auf etwa 5 durch Versetzen mit H_2SO_4 bei 0°C . Aus der H_2CCl_2 -Phase können die Thioxanthate isoliert werden.⁴¹⁸ Sie zeigen in den Infrarotspektren charakteristische Absorptionsbanden bei

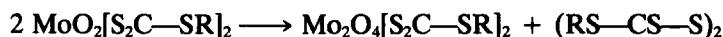
$1045-1015 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$
$978-970$	$\nu(\text{V}=\text{O})$
$970-950$	$\nu_s(\text{CS}_2)$

Die Elektronenübertragungs-Eigenschaften von $\text{Cr}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]_3$ wurden in Dichlormethan-Lösung an Hg- und Pt-Elektroden untersucht und die voltammetrischen Parameter ermittelt.⁴²³

Von den Molybdänthioxanthaten $\text{Mo}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]_4$ und $\{\text{Mo}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]_4\}^+$ wurden die Orbitalenergien nach der SCF-MO-Methode berechnet.⁶¹⁷ An verschiedenen Thioxanthaten des Molybdäns wurden elektrochemische Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln (Aceton, Acetonitril, Dichlormethan) mit Hilfe der Voltammetrie und Polarographie durchgeführt; elektrochemische Parameter werden mitgeteilt.^{424,603,606,607,609,618} Das Disproportionierungsgleichgewicht $[\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2]$



wurde in 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel mit der Konzentrations-Sprungmethode und spektroskopischen Methoden zwischen 15 und 29°C untersucht und die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten bestimmt.⁶⁰⁵ Das $\text{MoO}_2[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2$ zersetzt sich



nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Für den Temperaturbereich von 25 bis 39 °C wurden die Gleichgewichtskonstanten und Aktivierungsparameter ermittelt.⁶⁰⁵

Purpurfarbendes $\text{Mo}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{C—SR}]_4$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ entsteht bei der Reaktion von MoO_2Cl_2 ⁶⁰⁵ bzw. von $(\text{NH}_4)_2\text{MoCl}_5$ ⁶⁰⁷ mit $\text{Na}[\text{S}_2\text{C—SR}]$. Es wandelt sich beim Kochen in Benzol in dunkelgelbes $\text{Mo}_2\text{O}_4[\text{S}_2\text{C—SR}]_2$ um.⁶⁰⁷ Wird dieses in Kohlenstoffdisulfid gelöst und chromatographiert, dann kann rotes $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C—SR}]_2$ gewonnen werden.⁶⁰⁷

Im $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C—SCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ liegen isolierte Moleküle vor. Das Mo-Atom ist verzerrt quadratisch-pyramidal von einem O- und von vier S-Atomen aus den beiden unterschiedlichen $[\text{S}_2\text{C—SCH}(\text{CH}_3)_2]$ -Liganden (I und II) umgeben ($\text{Mo—O} = 1,66 \text{ \AA}$).⁶⁰⁷ Der Ligand I weicht bezüglich seines $\text{S}_2\text{C—S}$ -Teils von der Planarität ab; der Abstand $\text{Mo}\cdots\text{C}$ mit $2,25 \text{ \AA}$ weist auf schwache Wechselwirkung hin. Folgende Abstände und Winkel wurden bestimmt:⁶⁰⁷

	Ligand I	Ligand II
Mo—S(1)	2,375 Å	2,438 Å
Mo—S(2)	2,365 Å	2,454 Å
C—S(1)	1,73 Å	1,70 Å
C—S(2)	1,73 Å	1,71 Å
C—S(R)	1,76 Å	1,71 Å
$\angle \text{S}(1)\text{—Mo—S}(2)$	77,9°	72,2°
$\angle \text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	118,8°	115,4°
$\angle \text{S}(1)\text{—C—S}(R)$	116,0°	118,4°
$\angle \text{S}(2)\text{—C—S}(R)$	125,1°	125,8°

Das Molekül des roten $\text{Mo}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{C—SC}_3\text{H}_7]_4$ besitzt eine zweizählige Achse. Jedes Mo-Atom ist verzerrt oktaedrisch mit zwei O- und vier S-Atomen aus den beiden Liganden (I und II) koordiniert, wobei ein O-Atom die beiden Mo-Atome in der Molekel verbindet ($\text{Mo—O} = 1,844 \text{ \AA}$, $\angle \text{Mo—O—Mo} = 170,3^\circ$, $\text{Mo—S} = 2,468\text{--}2,694 \text{ \AA}$). Für die beiden Liganden werden folgende Angaben gemacht:⁶⁰⁹

	Ligand I	Ligand II
C—S(1)	1,635 Å	1,633 Å
C—S(2)	1,663 Å	1,715 Å
C—S(R)	1,772 Å	1,741 Å
$\angle \text{S}(1)\text{—C—S}(2)$	124,5°	120,8°
$\angle \text{S}(1)\text{—C—S}(R)$	118,0°	116,1°
$\angle \text{S}(2)\text{—C—S}(R)$	116,7°	120,8°

Die Reaktion von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]_3\text{MoCl}_2$ mit $\text{K}[\text{S}_2\text{C—SCH}(\text{CH}_3)_2]$ in Tetrahydrofuran führt zu gelbem $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}]\text{MoO}[\text{S}_2\text{C—SCH}(\text{CH}_3)_2]_2$.⁶⁰⁸ Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigte, daß ein Ligand in der Zwitterionenform (Betain-Struktur) $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C—SCH}(\text{CH}_3)_2][\text{S}_2\text{C}(\text{Pme}_3)\text{—SCH}(\text{CH}_3)_2]$ vorliegt [$\text{Pme}_3 = \text{P}(\text{CH}_3)_3$]. Das Mo-Atom ist von einem O- und von vier S-Atomen aus

den beiden Liganden in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide umgeben (Mo—O = 1,679 Å, Mo—S = 2,371–2,393 Å). Im S₂C—S-Teil der beiden Liganden betragen die Dimensionen:⁶⁰⁸

	[S ₂ C—SCH(CH ₃) ₂]	[S ₂ C(Pme ₃)—SCH(CH ₃) ₂]
C—S(1)	1,722 Å	1,822 Å
C—S(2)	1,726 Å	1,839 Å
C—S(R)	1,774 Å	1,820 Å
C—P	—	1,816 Å
S(1)—C—S(2)	123,91°	103,25°
S(1)—C—S(R)	115,44°	113,86°
S(2)—C—S(R)	120,65°	114,35°

Von {Mo[S₂C—SCH(CH₂)₄]}⁺, gelöst in Acetonitril und Dichlormethan, wurden EPR- und Photoelektronenspektren aufgenommen, charge-transfer-Absorptionen untersucht und die elektrochemischen Halbwellenpotentiale bestimmt.⁶¹⁸

Schwarzblaues W[S₂C—SR]₄ mit R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ wurde durch Umsetzung von [(H₉C₄)₄N]W(CO)₅I mit Dithioxanthogenen (RS—CS—S)₂ in Acetonitril bei 20 °C hergestellt. Es reagiert mit Iod in benzolischer Lösung zu mesingfarbenem W(I₅)[S₂C—SR]₄.⁶¹¹

Im W[S₂C—SC₂H₅]₄ liegen isolierte Moleküle vor. Die Koordination des W-Atoms erfolgt durch 8 S-Atome der vier identischen Thioxanthat-Liganden in Form eines leicht verzerrten Trigondodekaeders (Punktgruppe $\bar{4}2m - D_{2d}$). Über Abstände und Winkel werden folgende Angaben gemacht (für -160 °C).⁶¹²

W—S(1)	2,526 Å	∠ W—S(1)—C	89,2°
W—S(2)	2,474 Å	∠ W—S(2)—C	97,8°
C—S(1)	1,68 Å	∠ S(1)—W—S(2)	67,0°
C—S(2)	1,65 Å	∠ S(1)—C—S(2)	111,9°
C—S(R)	1,73 Å	∠ S(1)—C—S(R)	120,7°
		∠ S(2)—C—S(R)	127,4°

Wird eine Lösung von (NH₄)₂WS₄ und K[S₂C—SC₂H₅] in Wasser mit HCl₃ unterschichtet und mit 2 N H₂SO₄ tropfenweise angesäuert, dann färbt sich die organische Phase kräftig laubgrün. Nach Entfernen von HCl₃ im Vakuum entsteht W₂S₃[S₂C—SC₂H₅]₄ als instabiles, schwarzgrünes Öl.⁶¹¹ Die analoge Umsetzung mit (NH₄)₂WO₂S₂ liefert sehr instabiles, olivgrünes W₂O₃[S₂C—SC₂H₅]₄.⁶¹¹

Im dunkelroten (π-C₅H₅)W(CO)₂[S₂C—SCH₂—C₆H₅] ist das W-Atom von der (π-C₅H₅)-Gruppe, zwei CO-Gruppen und zwei S-Atomen verzerrt tetragonalpyramidal umgeben (W—5C = 2,289–2,400 Å, W—CO = 1,967 und 1,968 Å, W—S = 2,489 und 2,481 Å). Die Dimensionen im S₂C—S-Teil betragen:⁶¹³

C—S(1)	1,693 Å	∠ S(1)—C—S(2)	111,6°
C—S(2)	1,687 Å	∠ S(1)—C—S(R)	121,1°
C—S(R)	1,735 Å	∠ S(2)—C—S(R)	127,3°

Anhand von $\text{Mn}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ wurde die ^{55}Mn -Hyperfine-Wechselwirkung mit ESR-Spektren analysiert.⁴³⁶ Von $\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ liegen ^{55}Mn -NMR-Spektren vor.⁶¹⁴

Im $[(\text{H}_3\text{C})_4]\{\text{Fe}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]_3\}$ besitzt das Fe-Atom eine verzerrt oktaedrische Koordination von 6 S-Atomen (mittlerer Wert: $\text{Fe}-\text{S} = 2,52 \text{ \AA}$). Die Dimensionen in den Thioxanthat-Liganden betragen im Mittel $\text{C}-\text{S} = 1,68 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{S}(\text{R}) = 1,80 \text{ \AA}$, $\angle\text{S}-\text{C}-\text{S} = 120,5^\circ$, $\angle\text{S}-\text{C}-\text{S}(\text{R}) = 123,4$ und $116,0^\circ$. Nähere Angaben werden nicht gemacht.⁶¹⁵ $[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]\{\text{Fe}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]_3\}$ zersetzt sich in Acetonitril unter Bildung von $[(\text{H}_5\text{C}_2)_4\text{N}]_2[\text{Fe}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5]_2[\text{S}_2\text{CS}][\text{SC}_2\text{H}_5]]_2$.⁵⁴⁶ Die Struktur der Verbindung ist auf S. 99 beschrieben.

Das Co-Atom im grünen $\{(\text{triphos})\text{Co}[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_3]\}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{THF}$ [$\text{triphos} = 1,1,1$ -Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, $\text{THF} = \text{Tetrahydrofuran}$] ist von zwei S-Atomen und von drei P-Atomen aus dem triphos-Molekül fünffach koordiniert ($\text{Co}-\text{S} = 2,265$ und $2,279 \text{ \AA}$, $\text{Co}-\text{P} = 2,193$ – $2,258 \text{ \AA}$). Für die Dimensionen im Thioxanthat-Liganden werden folgende Angaben gemacht:⁵⁴⁷

$\text{C}-\text{S}(1)$	$1,667 \text{ \AA}$	$\angle\text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(2)$	$112,4^\circ$
$\text{C}-\text{S}(2)$	$1,695 \text{ \AA}$	$\angle\text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(\text{R})$	$127,5^\circ$
$\text{C}-\text{S}(\text{R})$	$1,693 \text{ \AA}$	$\angle\text{S}(2)-\text{C}-\text{S}(\text{R})$	$120,0^\circ$

Die Umsetzung von $\{(\text{triphos})\text{Co}[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_3]\}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ mit $(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{P}$ in Dichlormethan führt zu gelbbraunem, in der Zwitterionenform vorliegenden $\{(\text{triphos})\text{Co}[\text{S}_2\text{C}(\text{Pet}_3)-\text{SCH}_3]\}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ [$\text{Pet}_3 = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$], mit H^- -Ionen entsteht gelbbraunes $(\text{triphos})\text{Co}[\text{S}_2\text{C}(\text{H})-\text{SCH}_3]$ und mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ bildet sich rotbraunes $(\text{triphos})\text{Co}[\text{S}_2\text{CS}]$.⁵⁵⁰

$\{(\text{triphos})\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_3]\}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ reagiert mit $(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{P}$ zu orange gefärbtem $\{(\text{triphos})\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}(\text{Pet}_3)-\text{SCH}_3]\}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.⁵⁵⁰

Im gelborange gefärbten $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]_2$, das auch mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie in Dichlormethan und mit ESR-Spektren untersucht wurde, liegen isolierte Moleküle vor, die eine zweizählige Achse enthalten.⁶¹⁶ Das Ru-Atom ist verzerrt oktaedrisch von zwei P- und vier S-Atomen umgeben ($\text{Ru}-\text{P} = 2,326 \text{ \AA}$, $\text{Ru}-\text{S} = 2,400$ und $2,436 \text{ \AA}$). Im $\text{S}_2\text{C}-\text{S}$ -Teil wurden die Abstände und Winkel wie folgt bestimmt.⁶¹⁶

$\text{C}-\text{S}(1)$	$1,676 \text{ \AA}$	$\angle\text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(2)$	$113,2^\circ$
$\text{C}-\text{S}(2)$	$1,694 \text{ \AA}$	$\angle\text{S}(1)-\text{C}-\text{S}(\text{R})$	$121,1^\circ$
$\text{C}-\text{S}(\text{R})$	$1,730 \text{ \AA}$	$\angle\text{S}(2)-\text{C}-\text{S}(\text{R})$	$125,7^\circ$

Von rotbraunem $\{[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{SR}]_2\}[\text{PF}_6]$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ liegen ESR-Spektren vor. Die Verbindungen wurden in Dichlormethan mit Hilfe cyclischer Voltammetrie untersucht.⁶¹⁶

Das Ru-Atom in $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}[\text{S}_2\text{C}-\text{SC}_3\text{H}_7]$ ist mit der C_5H_5 -Gruppe und einem P- sowie zwei S-Atome vierfach koordiniert ($\text{Ru}-\text{C} = 2,156$ – $2,188 \text{ \AA}$, $\text{Ru}-\text{P} = 2,274 \text{ \AA}$, $\text{Ru}-\text{S} = 2,362$ und $2,374 \text{ \AA}$). Die Dimensionen in $\text{S}_2\text{C}-\text{S}$ -Teil betragen.⁵⁷⁸

C—S(1)	1,676 Å	∠S(1)—C—S(2)	111,21°
C—S(2)	1,676 Å	∠S(1)—C—S(R)	127,92°
C—S(R)	1,737 Å	∠S(2)—C—S(R)	120,87°

Das rote Thiocarbonylthioxanthat $(\text{dppm})_2\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})[\text{S}_2\text{C—SCS}]$ entsteht bei der Umsetzung von $(\text{dppm})\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ mit CS_2 in Dichlormethan [$\text{dppm} = \text{Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{methan}$].⁵⁵⁸ Die Kristallstruktur ist auf S. 100 beschrieben.

Neuere Methoden zur quantitativen Bestimmung von Thioxanthaten wurden beschrieben: Direkte visuelle oder potentiometrische Bestimmung von $[\text{S}_2\text{C—SR}]^-$ in Acetonitril mit I_2 , ICl , IBr und ICl_3 .⁶¹⁹ Bestimmung von $[\text{S}_2\text{C—SR}]^-$ in wäßrigem oder nichtwäßrigem Medium mit *o*-Diacetoxyiodobenzozat und *N*-Chlorsuccinimid durch visuelle und potentiometrische Endpunktsanzeige.⁶²⁰

8. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG $\text{S}_2\text{C—Se}$

8.1. Dithioselenokohlensäure und Dithioselenocarbonate

Über Dithioselenokohlensäuren HS—CSe—SH und HSe—CS—SH liegen keine neueren Untersuchungen in der Literatur vor. Dagegen wurden die Synthesen sowohl von symmetrisch aufgebauten Estern RS—CSe—SR als auch die von unsymmetrischen RSe—CS—SR beschrieben.

Die roten Ester RS—CSe—SR mit $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ und gemischt entstehen beim Versetzen einer Lösung des entsprechenden Alkylbromides RBr mit $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C—NH}_2]$ in Aceton bei 0 °C, Abfiltrieren des gebildeten Niederschlags, Lösen in einem Ethanol/Wasser/Hexan-Gemisch und Einleiten von H_2Se in die Lösung, wobei sich die Hexan-Phase rot färbt. Gewinnung des Esters aus dem Hexan durch Vakuumbehandlung.⁶²¹

Die unsymmetrisch aufgebauten, gelborange bis rot gefärbten Ester RSe—CS—SR lassen sich nach verschiedenen Verfahren gewinnen:

1. Umsetzung einer wäßrigen Lösung von NaSeH in Natronlauge mit in Tetrahydrofuran gelöstem CS_2 und Zugabe von Alkyljodid ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$).⁶²¹
2. Reaktion von Chlorthioselenoameisensäure-*Se*-alkylestern RSe—CS—Cl mit Alkanthiolen HSR in Kohlenstoffdisulfid ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 und gemischt).⁶²²
3. Umsetzung von Alkanselenolen RSeH in CS_2 mit Chlordithioameisensäure-*S*-alkylestern Cl—CS—SR ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 und gemischt).⁶²²
4. Veresterung von Selenoxanthaten (s. Kap. 8.2.) $[\text{S}_2\text{C—SeR}]^-$ mit Alkyljodiden in einem Dioxan/Diethylether- oder Tetrahydrofuran/Ether-Gemisch ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7).⁶²²

Die in Trichlormethan gelösten Ester RSe—CS—SR zeigen drei Absorptionen bei 245–248, 306–308 und 335 nm. Im Infrarotbereich treten bezüglich des Se—CS—S -Gerüsts charakteristische Banden bei

1100–970 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{S})$
880–870	$\nu(\text{CSC})$
782	$\nu(\text{SeCS})$

auf.⁶²²

Von den Estern wurden kernmagnetische Resonanzspektren aufgenommen. In den ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektren werden Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}}(\text{Se}-\text{CS}-\text{S}) = 222\text{--}223$ ppm und $\delta_{\text{Se}}(\text{Se}-\text{CS}-\text{S}) = 748\text{--}782$ ppm registriert.⁶²² Ihre Massenspektren werden mitgeteilt und Zerfallsschemata aufgestellt.

Die Ester $\text{RSe}-\text{CS}-\text{SR}$ und $\text{RS}-\text{CSe}-\text{SR}$ mit $\text{R} = \text{CF}_3$ zersetzen sich photochemisch unter Bildung des perchalkogenierten Ethanderivats $(\text{RS})_2(\text{RSe})\text{C}-\text{C}(\text{SeR})(\text{SR})_2$; über den Mechanismus wird diskutiert.⁶²³

Ausgehend von Dithiolen $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ und NaSeH wurde die Darstellung von cyclischen Estern der Selenodithiokohlensäure $\text{Se}=\text{C}-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{S}$ mit $n = 2, 3$ beschrieben.⁶²⁴

Von den Estern $\text{Se}=\text{C}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$ (1,3-Dithiol-2-selenon) und $\text{S}=\text{C}-\text{Se}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$ (1-Thiol-3-selenol-2-thion) liegen He-I-Photoelektronenspektren und polarisierte Elektronenabsorptionsspektren sowie MO-Rechnungen unter Verwendung des ZDO-Modells vor.⁵³⁰ Das 2-Selenon wurde schwingungsspektroskopisch untersucht und Normalkoordinatenanalysen durchgeführt; Kraftkonstanten werden mitgeteilt.⁵²⁸ Das gelbe 2-Thion wandelt sich irreversibel in das rote 2-Selenon um.⁶²⁵

Von den Selenodithiocarbonaten ist die Darstellung von rotem (triphos)Co[S_2CSe] beschrieben worden.²⁹¹ Es entsteht bei der Umsetzung von (triphos)Co($\pi\text{-CS}_2$) mit elementarem Selen in Tetrahydrofuran [triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan].

8.2. Selenoxanthate

Selenoxanthogensäuren $\text{RSe}-\text{CS}-\text{SH}$ sind noch nicht hergestellt worden. Die Synthese von Selenoxanthaten $[\text{S}_2\text{C}-\text{SeR}]^-$, die auch als *Se*-Halbestersalze der Selenodithiokohlensäure oder als Alkyl(aryl)selenodithiocarbonate bezeichnet werden können, ist inzwischen gelungen.⁶²² Die Selenoxanthate $\text{M}[\text{S}_2\text{C}-\text{SeR}]$ entstehen bei der Umsetzung des entsprechenden Alkanselenolats MSeR in Diethylether bei -20 °C im Dunkeln mit in Dioxan oder Tetrahydrofuran gelöstem Kohlenstoffdisulfid. Hergestellt wurden die Verbindungen mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ und $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$.

Die hergestellten Selenoxanthate sind gelbe, wenig stabile Verbindungen, die sich auch im Dunkeln unter Abscheidung von rotem Selen zersetzen. Wegen ihrer Instabilität konnten keine Analysen angefertigt und Spektren erstellt werden. Ihr Existenzbeweis erfolgte durch Veresterung mit Alkyljodiden (s. Kap. 8.1.).⁶²²

9. VERBINDUNGEN MIT DER GRUPPIERUNG S_2C-X ($X =$ HALOGEN, CN, NCS)

9.1. Halogendithioameisensäuren und Halogendithioformiate

Halogendithioameisensäuren $X-CS-SH$ mit $X = F, Cl, Br, I$ sind nicht bekannt.

Geometrien und Schwingungsfrequenzen des Addukts $ClCS_2$ wurden mit SCF-Methoden (Basissätze HF/3-21G und HF/3-21G*) für die Molekülsymmetrien C_s und C_{2v} berechnet.⁶²⁶ Das Addukt besitzt eine $C-S$ -Einfach- und $C=S$ -Doppelbindung. Für $-273\text{ }^\circ\text{C}$ wurden die Bildungsenthalpie zu $\Delta H_f^\circ = +197\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die Dissoziationsenergie zu $D_o = 39\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ rechnerisch ermittelt.⁶²⁶

Die gelben Ester der Chlordithioameisensäure $Cl-CS-SR$ mit $R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ wurden durch Reaktion von Thiophosgen $SCCl_2$ mit dem entsprechenden Alkanthiol RSH in CS_2 als Lösungsmittel erneut hergestellt und ausführlich charakterisiert.⁶²⁷ Bei den in Trichlormethan gelösten Estern treten Absorptionen bei 243 nm (für $R = C_2H_5$) bzw. bei 243 und 309 nm (für $R = C_3H_7, C_4H_9$) auf. Im Infrarotbereich zeigen sie bezüglich des $Cl-CS-S$ -Gerüsts charakteristische Banden bei

1115 und 1040 cm^{-1}	$\nu(C=S)$
793	$\nu_{as}(Cl-CS)$
525	$\nu_s(Cl-CS)$

In den ^{13}C -NMR-Spektren der in Trichlormethan- d_1 gelösten Ester tritt das Signal dieses Gerüsts mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_c(Cl-CS-S) = 196,0\text{--}196,6$ ppm auf. Massenspektren werden mitgeteilt und das Zerfallsschema aufgestellt.⁶²⁷

Die Reaktion von $Cl-CS-SC_2H_5$ mit Grignard-Reagenzien $R'-MgX$ in Ether mit anschließender Hydrolyse führt zu den Dithiocarbonsäureethylestern $R'-CS-SC_2H_5$ mit $R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$.⁶²⁸

Als neue Darstellungsmethode von Arylestern der Chlordithioameisensäure $Cl-CS-SR$ wird die Umsetzung von Aryldiazoniumchloriden $[R-N_2]Cl$ mit CS_2 in Gegenwart von Cu-Pulver oder Cu(I)-Salzen beschrieben; hergestellt wurden die Verbindungen mit $R = C_6H_5, C_6H_4-CH_3, C_6H_4-Cl$ und $C_6H_4-NO_2$.⁶²⁹

Chlorthioperformiate $Cl-CS-S-SR$ können auch als Ester der Chlordithioameisensäure aufgefaßt werden. Die orange bis rot gefärbten Verbindungen mit $R = CO-CH_3, CO-Cl, CCl_3$ und C_2Cl_5 entstehen bei der Reaktion von Thiosulfonylchloriden $RS-S-Cl$ mit CS .⁶³⁰ Sie zeigen in den ^{13}C -NMR-Spektren das Signal der $Cl-CS-S$ -Gruppierung mit chemischen Verschiebungen von $\delta_c(Cl-CS-S) = 186,8\text{--}195,8$ ppm.

Die gelborange gefärbten Ester der Fluordithioameisensäure $F-CS-SR$ mit $R = C_2H_5, C_3H_7$ konnten aus den entsprechenden Chlordithioameisensäureestern $Cl-CS-SR$ durch Umsetzung mit KF in Acetonitril in Gegenwart des Phasentransfer-Katalysators 18-Krone-6 gewonnen werden.⁶³¹ Die brom- und iodanalogen Verbindungen ließen sich auf diesem Wege nicht herstellen. Die Fluor-

dithioameisensäureester zeigen, in Trichlormethan gelöst, eine Absorption bei 288 nm.⁶³¹ Charakteristische Banden im Infrarotbereich bei

1162 cm ⁻¹	$\nu_{as}(\text{F—CS})$
1102	$\nu(\text{C=S})$
735	$\nu_s(\text{F—CS})$

In den ¹³C—NMR-Spektren der in Trichlormethan-d₁ gelösten Ester wird ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_c(\text{F—CS—S}) = 216$ ppm registriert. Massenspektren werden mitgeteilt und ein Zerfallsschema aufgestellt.⁶³¹

Die roten Bromdithioameisensäureester Br—CS—SR mit R = C₂H₅, C₃H₇ konnten in Diethylether durch Reaktion von Thiocarbonyldibromid SBr₂ mit dem entsprechenden Alkanthiol RSH in Gegenwart von Pyridin gewonnen werden.⁶³¹ Sie zeigen, in Trichlormethan gelöst, Absorptionen bei 243 und 307 nm. Charakteristische Banden im Infrarotbereich bei 1105 cm⁻¹ ($\nu(\text{C=S})$) und 670 cm⁻¹ [$\nu(\text{Br—CS})$]. Das Signal der Br—CS—S-Gruppe wird in den ¹³C—NMR-Spektren bei $\delta_c(\text{Br—CS—S}) = 198$ ppm beobachtet.⁶³¹

Die Darstellung des roten Br—CS—SCF₃ gelang durch Umsetzung von F—CS—SCF₃ mit BBr₃ bei 30–40 °C.⁵⁶⁴

Von den Halogendithioformiaten ist lediglich die Darstellung der Chlorverbindungen M[S₂C—Cl] mit M = Na, K, Rb, Cs beschrieben worden.⁶³² Sie entstehen aus dem in Acetonitril suspendierten, entsprechenden Alkalimetallchlorid und Kohlenstoffdisulfid in Gegenwart von festem NaOH als Katalysator nach vierzehntägigem Kochen unter Rückfluß und können aus der Lösung durch Zugabe von Diethylether ausgefällt werden. Die analoge Umsetzung mit Alkalimetallfluoriden, -bromiden oder -iodiden führte zu negativen Ergebnissen.⁶³²

Die Alkalimetallchloridithioformiate sind gelbe, instabile Verbindungen, die bei -78 °C aufbewahrt werden müssen. In Methanol gelöst zeigen sie Absorptionen bei 208 und 318 nm, im Infrarotbereich treten charakteristische Banden bei

1140–1100 cm ⁻¹	$\nu_{as}(\text{CS}_2)$
1003–998	$\nu_s(\text{CS}_2)$
670	$\nu(\text{C—Cl})$

auf.⁶³² Die ¹³C—NMR-Spektren zeigen ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_c(\text{S}_2\text{C—Cl}) = 194,5$ ppm.

Die Chlordithioformiate [S₂C—Cl]⁻ lassen sich verestern. Die Ester sind spektroskopisch identisch mit den auf anderem Wege erhaltenen.⁶²⁷ Die Darstellung der freien Chlordithioameisensäure aus den Salzen gelang nicht.⁶³²

9.2. Cyandithioameisensäure und Cyandithioformiate

Über die Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Cyandithioformiaten [S₂C—CN]⁻ ist 1981 ein Übersichtsartikel erschienen.⁶³³ Neuere Untersuchungen über die freie Cyandithioameisensäure NC—CS—SH liegen in der Literatur nicht vor.

Als neue Methode zur Darstellung von Alkylestern der Cyandithioameisensäure NC—CS—SR ist die Umsetzung von Chloracetonitril, Schwefel und Triethylamin in *N,N*-Dimethylformamid mit anschließender Alkylierung beschrieben ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).⁶³⁴ Die Ester wandeln sich leicht unter Abspaltung von Schwefel in 1,2-Dicyano-1,2-bis(alkylthio)ethen NC(RS)C=C(SR)CN um.

Cyandithioformiate $[\text{S}_2\text{C—CN}]^-$ reagieren mit primären aliphatischen Aminen zu *N*-Alkyldithiooxamiden RHN—CS—CS—NH_2 und *N,N*-Dialkyldithiooxamiden RHN—CS—CS—NHR , wobei die Reaktion über intermediär entstandene *N*-Alkyldithioformamide RHN—CS—CN verläuft.⁶³⁵

Die Umsetzung von $\text{Na}[\text{S}_2\text{C—CN}]$ in Benzol mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ führt, je nach den eingesetzten stöchiometrischen Mengen, zu schwarzroten $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[\text{S}_2\text{C—CN}]_2$ und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}[\text{S}_2\text{C—CN}]$.⁶³⁶ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[\text{S}_2\text{C—CN}]_2$ geht beim Erhitzen in Trichlormethan unter S-Abspaltung in den Maleonitrildithiolato-Komplex $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]$ über.

9.3. Isothiocyanatodithioameisensäure und Isothiocyanatodithioformiate

Von dieser Verbindungsklasse sind nur Ester bekannt. Alkylester der Isothiocyanatodithioameisensäure SCN—CS—SR mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ entstehen bei der Reaktion von Cl—CS—SR mit KSCN in Aceton oder mit NaSCN in Acetonitril bei 20 °C. Zu weit besseren Ausbeuten führt die Umsetzung von Cl—CS—SR mit KSCN in Dichlormethan in Gegenwart des Phasentransfer-Katalysators 18-Krone-6 bei 60 °C.⁶³⁷ Die als rubinrote Öle vorliegenden Ester zeigen, in Trichlormethan gelöst, eine Absorption bei 316 nm. Charakteristische Banden im Infrarotbereich bei

1950 cm^{-1}	$\nu(\text{SCN})$
1190 und 1042	$\nu(\text{C=S})$
800	$\nu(\text{SCN—C})$

Bei den in Trichlormethan- d_1 gelösten Estern der Isothiocyanatodithioameisensäure werden in den ^{13}C -NMR-Spektren Resonanzsignale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}}(\text{CS—S}) = 196,3$ ppm und $\delta_{\text{C}}(\text{SCN}) = 144,2\text{--}144,5$ ppm registriert.⁶³⁷ Massenspektren werden mitgeteilt und das Zerfallsschema aufgestellt.

Der rote Ester SCN—CS—SCF_3 bildet sich bei der Umsetzung von F—CS—NCS mit Thiocarbonyldifluorid SCF_2 in Gegenwart von CsF .⁵⁶⁴

Mein Dank gilt den Mitarbeitern, die die Untersuchungen durchgeführt haben, ihre Namen sind in den Literaturziten enthalten. Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir sehr dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literaturverzeichnis

1. G. Gattow und W. Behrendt, "Carbon Sulfides and Their Inorganic and Complex Chemistry", in A. Senning (Herausg.), *Topics in Sulfur Chemistry*, Vol. 2, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1977.

2. G. Gattow, in "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie", Kohlenstoff D4 (System-Nr. 14), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977, S. 201.
3. G. Gattow, in "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie", Kohlenstoff D6 (System-Nr. 14), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978, S. 131.
4. D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.* **26**, 302 (1979).
5. P. V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.* **23**, 183 (1977).
6. S. Scheithauer und R. Mayer, "Thio- and Dithiocarboxylic Acids and Their Derivatives", in A. Senning (Herausg.), *Topics in Sulfur Chemistry*, Vol. 4, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1979.
7. A. D. Dunn und W.-D. Rudolf, "Carbon Disulphide in Organic Chemistry", Ellis Horwood Ltd., Chichester 1989.
8. O. Bak, O. J. Nielsen und H. Svanholt, *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 401 (1978).
9. O. Bak, O. J. Nielsen, H. Svanholt und J. J. Christiansen, *J. Mol. Spectrosc.* **75**, 134 (1979).
10. E. Auber, S. Samdal und H. M. Seip, *J. Mol. Structure* **57**, 95 (1979).
11. R. Fausto, J. J. C. Teixeira-Dias und P. R. Carey, *J. Mol. Structure (Theochem)* **152**, 119 (1987).
12. S. P. So, *J. Mol. Structure (Theochem)* **148**, 153 (1986).
13. M. T. Nguyen, W. D. Weringa und T.-K. Ha, *J. Phys. Chem.* **93**, 7956 (1989).
14. D. Seyferth, G. B. Womack, M. Cowie und B. W. Hames, *Organomet.* **3**, 1891 (1984).
15. C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini und A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **255**, C27 (1983).
16. C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini und A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **24**, 932 (1985).
17. C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini und A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **248**, C13 (1983).
18. D. J. Darensbourg und A. Rokicki, *Organomet.* **1**, 1685 (1982).
19. W. A. Schenk und T. Schweitzke, *Organomet.* **2**, 1905 (1983).
20. M. L. Ziegler, K. Blechschmitt, H. Bock, E. Guggolz und R. P. Korswagen, *Z. Naturforsch.* **43 b**, 590 (1988).
21. D. Miguel, J. A. Miguel, V. Riera und X. Soláns, *Angew. Chem.* **101**, 1078 (1989).
22. D. Miguel, V. Riera, J. A. Miguel, F. Diego, C. Bois und Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2719.
23. P. M. Treichel und D. C. Molzahn, *Inorg. Chim. Acta* **36**, 267 (1979).
24. C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini und G. Scapacci, *J. Organomet. Chem.* **215**, C59 (1981).
25. C. Bianchini, P. Innocenti, A. Meli, A. Orlandini und G. Scapacci, *J. Organomet. Chem.* **233**, 233 (1982).
26. S. Komiya und A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 784 (1976).
27. S. D. Robinson und A. Sahajpal, *J. Organomet. Chem.* **99**, C65 (1975).
28. S. D. Robinson und A. Sahajpal, *Inorg. Chem.* **16**, 2718 (1977); **17**, 234 (1978).
29. T. V. Ashworth, D. J. A. de Waal und E. Singleton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 78.
30. T. V. Ashworth, M. Nolte und E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **121**, C57 (1976).
31. A. Mishra und U. C. Agarwali, *Inorg. Chim. Acta* **145**, 191 (1988).
32. M. Laing, *Acta Crystallogr. B* **34**, 2100 (1978).
33. R. D. Adams, N. M. Golembeski und J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 546 (1981).
34. G. Ferguson, S. Coughlan, T. R. Spalding, X. L. R. Fontaine, J. D. Kennedy und B. Stibr, *Acta Crystallogr. C* **46**, 1402 (1990).
35. G. Ferguson, Faridon und T. R. Spalding, *Acta Crystallogr. C* **44**, 1368 (1988).
36. Faridon, T. R. Spalding, G. Ferguson, J. D. Kennedy und X. L. R. Fontaine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 906.
37. A. Albinato, A. Musco, G. Carturan und G. Strukul, *Inorg. Chim. Acta* **18**, 219 (1976).
38. R. D. Adams und J. P. Selegue, *J. Organomet. Chem.* **195**, 223 (1980).
39. C. Bianchini, D. Masi, C. Mealli, A. Meli und B. Sabat, *Organomet.* **4**, 1014 (1985).
40. T. V. Ashworth, E. Singleton und M. Laing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 875.
41. C. Bianchini, A. Meli und F. Nuzzi, *J. Organomet. Chem.* **236**, 245 (1982).
42. C. Bianchini, A. Meli und A. Orlandini, *Angew. Chem.* **94**, 212 (1982).
43. C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und G. Scapacci, *Organomet.* **2**, 141 (1983).
44. C. Bianchini, A. Meli, P. Dapporto, A. Tofanari und P. Zanello, *Inorg. Chem.* **26**, 3677 (1987).
45. D. Seyferth, G. B. Womack, M. Cowie und B. W. Hames, *Organomet.* **2**, 1696 (1983).
46. D. Touchard, J.-L. Fillaut, P. H. Dixneuf, R. D. Adams und B. E. Segmüller, *J. Organomet. Chem.* **386**, 95 (1990).

103. W. Knoth und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **556**, 141 (1988).
104. J. Knoeck und J. Witt, *Spectrochim. Acta* **32 A**, 149 (1976).
105. C. Chieh und S. K. Cheung, *Can. J. Chem.* **59**, 2746 (1981).
106. N. C. Howlader, G. P. Haight, T. W. Hambley, M. R. Snow und G. A. Lawrance, *Inorg. Chem.* **23**, 1811 (1984).
107. C. L. Raston, A. H. White und A. C. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2429.
108. G. Ciullo und S. Sgamellotti, *Z. Phys. Chem. [N.F.]* **100**, 67 (1976).
109. N. S. Tredafilova, R. Kellner und G. S. Nikolov, *J. Mol. Structure* **115**, 439 (1984).
110. M. Ahmed und R. J. Magee, *Analyt. Chim. Acta* **75**, 431 (1975).
111. R. M. Smith, R. L. Mororji und W. G. Salt, *Analyst* **106**, 129 (1981).
112. L. J. Maheu und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **18**, 3626 (1979).
113. L. J. Maheu und L. H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6346 (1980).
114. J. A. McCleverty und N. J. Morrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 1048.
115. L. J. Maheu, G. L. Miessler, J. Berry, M. Burow und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **22**, 405 (1983).
116. J. M. Hope, R. L. Martin, D. Taylor und A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 99.
117. A. M. Bonds und G. G. Wallace, *Inorg. Chem.* **23**, 1858 (1984).
118. T. Austad, *Acta Chem. Scand. A* **31**, 93 (1977).
119. P. R. Schumaker, M. Inoue, M. B. Inoue, M. A. Bruck und Q. Fernando, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 719.
120. P. J. H. A. M. van de Leemput, J. Willemse, J. A. Cras und L. Groen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **98**, 413 (1979).
121. J. W. Thackeray, M. J. Natan, P. Ng und M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 357 (1986).
122. G. Gattow und H. Hlawatschek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **454**, 131 (1979).
123. R. Gerner und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **527**, 125 (1985).
124. U. Anthoni, R. Borch, P. Klæboe und P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand. A* **32**, 705 (1978).
125. C. Scrimager und L. D. Dehayes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **14**, 125 (1978).
126. I. Ymén, *Acta Chem. Scand. B* **37**, 707 (1983).
127. Y. Wang, J.-H. Liao und C.-H. Ueng, *Acta Crystallogr. C* **42**, 1420 (1986).
128. Y. Wang und J.-H. Liao, *Acta Crystallogr. B* **45**, 65 (1989).
129. V. Kumar, G. Aravamudan und M. Seshasayee, *Acta Crystallogr. C* **46**, 674 (1990).
130. O. Foss und K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand. A* **40**, 664 (1986).
131. E. W. Ainscough und A. M. Brodie, *Coord. Chem. Rev.* **27**, 59 (1978).
132. A. K. Srivastava und R. K. Agarwal, *Thermochim. Acta* **68**, 121 (1983).
133. C. Chieh, *Can. J. Chem.* **55**, 65 (1977).
134. C. Chieh, *Can. J. Chem.* **55**, 1115 (1977).
135. C. Chieh, *Can. J. Chem.* **56**, 974 (1978).
136. T. Tetsumi, M. Sumi, M. Tanaka und T. Shono, *Polyhedron* **4**, 1439 (1985); **5**, 703, 707 (1986).
137. E. W. Ainscough und A. M. Brodie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 565.
138. E. Beinrohr, A. Staško und J. Garaj, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **50**, 1648 (1985).
139. P. J. H. A. M. van de Leemput, J. Willemse und J. A. Cras, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **95**, 53 (1976).
140. P. J. H. A. M. van de Leemput, J. A. Cras, J. Willemse, P. T. Beurskens und E. Menger, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **95**, 191 (1976).
141. F. D. Vakoulis, G. A. Katsoulos und C. A. Tsipis, *Inorg. Chim. Acta* **112**, 139 (1986).
142. G. A. Katsoulos, M. Lalia-Kantouri und F. D. Vakoulis, *J. Thermal Anal.* **31**, 539 (1986).
143. H. Hlawatschek und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502**, 11 (1983).
144. H. Hlawatschek und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **504**, 201 (1983).
145. H.-U. Hummel und U. Korn, *Z. Naturforsch.* **44 b**, 24 (1989).
146. I. Okuda und H. Sugiyama, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **36**, 1090 (1978).
147. D. J. Miller und M. R. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4925 (1980).
148. C. A. Tsipis, I. J. Meleziadis, D. P. Kessissoglou und G. A. Katsoulos, *Inorg. Chim. Acta* **90**, L19 (1984).
149. H.-U. Hummel und U. Korn, *Z. Naturforsch.* **44 b**, 29 (1989).
150. R. O. Harris, J. Powell, A. Walker und P. V. Yanoff, *J. Organomet. Chem.* **141**, 217 (1977).
151. C. Bianchini, A. Meli und F. Vizza, *Angew. Chem.* **99**, 821 (1987).
152. C. C. Hadjikostas, G. A. Katsoulos und S. K. Shakhtrah, *Inorg. Chim. Acta* **133**, 129 (1987).
153. G. A. Katsoulos und C. A. Tsipis, *Inorg. Chim. Acta* **84**, 89 (1984).
154. H. L. M. van Gaal, J. W. Diesveld, F. W. W. Pijpers und J. G. M. van der Linden, *Inorg.*

- Chem.* **18**, 3251 (1979).
155. W. Bertleff und H. Werner, *Chem. Ber.* **115**, 1012 (1982).
156. R. Schierl, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch.* **39 b**, 649 (1984).
157. J. Ahmed, K. Itoh, I. Matsuda, F. Ueda, Y. Ishi und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **16**, 620 (1977).
158. R. Schierl und W. Beck, *Chem. Ber.* **115**, 1665 (1982).
159. G. Gattow und W. K. Knoth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **499**, 194 (1983).
160. C. C. Hadjikostas, G. A. Katsoulos, M. P. Sigalas und C. A. Tsipis, *Inorg. Chim. Acta* **163**, 173 (1989).
161. C. C. Hadjikostas, G. A. Katsoulos, M. P. Sigalas, C. A. Tsipis und N. V. Duffy, *Polyhedron* **8**, 2637 (1989).
162. E. G. Bakalbassis, G. A. Katsoulos und C. A. Tsipis, *Inorg. Chem.* **26**, 3151 (1987).
163. M. Sato, N. Fukuda, M. Kurauchi und T. Takeshima, *Synthesis* **1981**, 554.
164. M. Augustin, M. Richter und S. Salas, *J. Prakt. Chem.* **322**, 55 (1980).
165. M. Michalik und R. Evers, *J. Prakt. Chem.* **322**, 730 (1980).
166. R. Evers und M. Michalik, *Z. Chem.* **20**, 294 (1980).
167. M. Richter, C. Herrmann und M. Augustin, *J. Prakt. Chem.* **322**, 434 (1980).
168. C. Alvarez-Ibarra, E. Dávila, A. Mateo, P. Ortiz und M. L. Quroga, *Tetrahedron Lett.* **28**, 6667 (1987).
169. W.-D. Rudolf, R. Schwarz und M. Augustin, *J. Prakt. Chem.* **328**, 215 (1986).
170. M. Pallas, F. Geissler und W. Kalkofen, *Z. Chem.* **20**, 207 (1980).
171. D. Hoppe und R. Follmann, *Angew. Chem.* **89**, 478 (1977).
172. S. Araki, H. Ishida und T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 407 (1978).
173. S. Araki und T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 1311 (1978).
174. W. Dietzsch, J. Lerchner, J. Reinhold, J. Stach, R. Kirmse, G. Steimecke und E. Hoyer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 509 (1980).
175. R. Evers, E. Fischer und M. Pulkenat, *Z. Chem.* **20**, 371 (1980).
176. G. Gattow und K. Klaeser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **434**, 110 (1977).
177. G. Gattow und K. Klaeser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **433**, 211 (1977).
178. H. Hlawatschek, M. Dräger und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491**, 145 (1982).
179. H. Spies und B. Johannsen, *Inorg. Chim. Acta* **48**, 255 (1981).
180. G. Gattow und K. Klaeser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **434**, 115 (1977).
181. H.-H. Rüttinger, W. Walek und H. Matschiner, *J. Prakt. Chem.* **327**, 823 (1985).
182. G. D. Krapivin, A. Jurásek, J. Cováč und V. G. Kulnevich, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **49**, 2285 (1984).
183. H. H. Rütting, H. Matschiner und W. Walek, *Z. Chem.* **21**, 330 (1981).
184. W. Walek, A. Preiß und S. Dietzel, *Z. Chem.* **18**, 144 (1978).
185. R. Evers und E. Fischer, *Z. Chem.* **19**, 290 (1979).
186. D. Wobig, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1166.
187. D. Wobig, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 400.
188. P. Lipka und D. Wobig, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 757.
189. W. Ried und G. W. Broft, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 274.
190. T. Fuchigami und K. Odo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 3165 (1976).
191. W. Walek, M. Pallas und M. Augustin, *Tetrahedron* **32**, 623 (1976).
192. T. Fuchigami, M.-Y. Yeh, T. Nonaka und H.-J. Tien, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 3851 (1983).
193. D. Wobig, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1118.
194. A. Izquierdo, J. Guasch und F. X. Rius, *Talanta* **32**, 73 (1985).
195. G. Gattow und S. Lotz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531**, 82 (1985).
196. A. Amore-Bonapasta, C. Battistoni, A. Lapicciarella und E. Paparazzo, *J. Mol. Structure* **90**, 1 (1982).
197. C. Battistoni und A. Lapicciarella, *J. Mol. Structure* **67**, 323 (1980).
198. A. Amore-Bonapasta, C. Battistoni und A. Lapicciarella, *J. Mol. Structure* **63**, 93 (1980).
199. S. Manogaran und D. N. Sathyanarayana, *J. Mol. Structure* **99**, 267 (1983).
200. C. Cauletti, F. Tarli, A. Monaci, A. A. Bonapasta und M. Bossa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1087.
201. A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, A. Monaci und F. Tarli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 417.
202. R. Mattes und H. Weber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 423.
203. G. Gattow und S. Lotz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533**, 99 (1986).
204. V. Schenk und R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **566**, 71 (1988).
205. G. Dessy und V. Fares, *Acta Crystallogr. B* **36**, 2266 (1980).

206. Z. Xu, E. C. Alyea, G. Ferguson und M. C. Jennings, *Polyhedron* **10**, 1625 (1991).
207. U. Himmelreich, R. Häßner, P. Thomas, F. Tschwatschal und R. Borsdorf, *Monatsh. Chem.* **121**, 923 (1990).
208. T. N. Srivastava, A. K. S. Chauhan und M. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **10**, 29 (1980).
209. A. Saxena und J. P. Tandon, *Polyhedron* **2**, 443 (1983).
210. M. Akbar Ali und R. Bose, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 265 (1977).
211. M. Das und S. E. Livingstone, *Inorg. Chim. Acta* **19**, 5 (1976).
212. M. Akbar Ali und S. G. Teoh, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 2013 (1978).
213. M. Akbar Ali und S. G. Teoh, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 451 (1978).
214. M. F. Iskander, L. El-Sayed und A. El-Toukhy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1145 (1980).
215. R. N. Bose und M. Akbar Ali, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 148 (1980).
216. G. Dessy und V. Fares, *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 1811 (1982).
217. R. Mattes und H. Scholand, *Angew. Chem.* **95**, 246 (1983).
218. R. Mattes und H. Scholand, *Angew. Chem.* **96**, 375 (1984).
219. R. Mattes, H. Scholand, U. Mikloweit und V. Schrenk, *Z. Naturforsch.* **42 b**, 589 (1987).
220. M. N. Mookerjee, R. V. Singh und J. P. Tandon, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **12**, 621 (1982).
221. H. Weber und R. Mattes, *Chem. Ber.* **113**, 2833 (1980).
222. R. Mattes und H. Scholand, *Inorg. Chim. Acta* **116**, L 39 (1986).
223. T. Uech und T. Oniki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 971 (1982).
224. G. Dessy und V. Fares, *Cryst. Struct. Commun.* **9**, 1111 (1980).
225. T. Glowiak und T. Ciszewska, *Inorg. Chim. Acta* **27**, 27 (1978).
226. C. Battistoni, V. Di Castro und G. Mattogno, *Inorg. Chim. Acta* **22**, L 15 (1977).
227. A. Monaci, F. Tarli, G. Chiozzini und M. Zugarini, *Thermochim. Acta* **53**, 309 (1982).
228. A. Monaci und F. Tarli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 499.
229. G. Dessy und V. Fares, *Acta Crystallogr.* **B 36**, 944 (1980).
230. M. F. Iskander, A. El-Toukhy und M. M. Mishrikey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 361 (1980).
231. M. F. Iskander, M. A. El Dessoury und S. A. Sallam, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 2201 (1976).
232. M. F. Iskander, L. El-Sayed, L. Labib und A. El-Toukhy, *Inorg. Chim. Acta* **86**, 197 (1984).
233. L. Gastaldi, A. Lapicciarella und M. Camalli, *J. Mol. Structure* **55**, 235 (1979).
234. N. V. Gerbeleu, V. I. Syrku und A. N. Dyanu, *Russ. J. Inorg. Chem.* **22**, 1312 (1977).
235. M. M. El-Essawi und F. Weller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489**, 179 (1982).
236. D. Attanasio, V. Fares, P. Imperatori, G. Mattogno und F. Tarli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1217.
237. A. Monaci, F. Tarli, A. M. Lanfredi, A. Tiripicchio und M. T. Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1435.
238. K. D. Onan, G. Davies, M. A. El-Sayed und A. El-Toukhy, *Inorg. Chim. Acta* **119**, 121 (1986).
239. M. Lanfranchi, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, A. Monaci und F. Tarli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1893.
240. S. Gopinathan, S. A. Pardhy und C. Gopinathan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **536**, 173 (1986).
241. T. Glowiak und T. Ciszewska, *Acta Crystallogr.* **B 38**, 1735 (1982).
242. C. Battistoni, A. M. Giuliani, E. Papparazzo und F. Tarli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1293.
243. V. Fares, A. M. Giuliani, P. Imperatori, L. Suber und F. Tarli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1035.
244. A. M. Giuliani und E. Trotta, *Polyhedron* **7**, 1211 (1988).
245. G. Gattow und S. Lotz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531**, 101 (1985).
246. R. Mattes und B. Füsser, *Z. Naturforsch.* **39 b**, 1 (1984).
247. G. Gattow und S. Lotz, *Z. Anorg. Chem.* **531**, 97 (1985).
248. G. Kiel, G. Gattow und S. Lotz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531**, 89 (1985).
249. R. A. Haines und W. J. Louch, *Inorg. Chim. Acta* **71**, 1 (1983).
250. B. B. Kaul und K. B. Pandeya, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 1035 (1978).
251. S. Bhatia, N. K. Kaushik und G. S. Sodhi, *Inorg. Chim. Acta* **127**, 141 (1987).
252. A. A. M. Aly, M. A. Abd Alla, A. A. Mohamed und M. A. Mousa, *Z. Naturforsch.* **39 b**, 921 (1984).
253. D. Fak-Michalska, B. B. Kedzia und K. Nakamoto, *J. Mol. Structure* **36**, 203 (1977).
254. V. Gemmer-Colos und R. Neeb, *Fresenius Z. Analyt. Chem.* **311**, 496 (1982).
255. A. M. M. Aly, M. M. Kamal, M. S. El Meligy und A. I. El Said, *Z. Naturforsch.* **39 b**, 1876 (1984).

256. R. I. Machkoshvili und R. N. Shchelokov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **33**, 619 (1988).
257. A. Izquierdo, J. Guasch und F. X. Rius, *Polyhedron* **4**, 897 (1985).
258. A. Izquierdo, J. Guasch, M. Ferre und F. X. Rius, *Polyhedron* **5**, 100 (1986).
259. R. A. Walton, *Coord. Chem. Rev.* **31**, 183 (1980).
260. A. Izquierdo, J. Carrasco und R. Arenós, *Thermochim. Acta* **113**, 257 (1987).
261. B. Alvarez, S. Garcia-Granda, Y. Jeannin, D. Miguel, J. A. Miguel und V. Riera, *Organomet.* **10**, 3005 (1991).
262. T. P. Murrell, E. R. Lovejoy und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* **94**, 2381 (1990).
263. E. R. Lovejoy, T. P. Murrell, A. R. Ravishankara und C. J. Howard, *J. Phys. Chem.* **94**, 2386 (1990).
264. S. Lunell, M.-B. Huang, K. A. Sahetchian, C. Chachaty und F. Zabel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 949.
265. T. Mizuno, T. Yamaguchi, I. Nishihuchi, T. Okushi und T. Hirashima, *Chem. Lett.* **1990**, 811.
266. W. Knoth und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **550**, 109 (1987).
267. B. Dahlén, *Acta Chem. Scand.* **A 31**, 407 (1977).
268. J. Abrahamsson und R. Pearson, *Acta Crystallogr.* **B 32**, 2745 (1976).
269. E. Auberg, S. Samdal und H. M. Seip, *J. Mol. Structure* **57**, 95 (1979).
270. A. Kumar, K. Iqbal, N. L. Owen und J. Sheridan, *J. Mol. Structure* **64**, 149 (1980).
271. A. Waterfeld und R. Mews, *Chem. Ber.* **118**, 4997 (1985).
272. A. Waterfeld, *Chem. Ber.* **123**, 1635 (1990).
273. H.-G. Mack, H. Oberhammer und A. Waterfeld, *J. Mol. Structure* **249**, 297 (1991).
274. N. Al-Awadi und D. B. Bigley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 773.
275. H. Egsgaard, D. Sülzle, H. Schwarz und L. Carlsen, *Chem. Ber.* **124**, 1265 (1991).
276. M. W. Fichtner und N. F. Haley, *J. Org. Chem.* **46**, 3141 (1981).
277. T. Kawata, K. Harano und T. Taguchi, *Yakugaku Zasshi* **98**, 600 (1978).
278. D. H. R. Barton, D. Crich, A. Löberding und S. Z. Zard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 646.
279. R. Hamilton, T. R. B. Mitchell und J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 731.
280. H. Patin, G. Mignani, A. Benoit und J.-Y. Le Marouille, *Inorg. Chem.* **20**, 4351 (1981).
281. Y. Ozias und A. Julg, *J. Mol. Structure* **57**, 183 (1979).
282. S. J. David und B. S. Ault, *Inorg. Chem.* **24**, 1048 (1985).
283. M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.* **19**, 3847 (1980).
284. S. C. O'Neal und J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **28**, 2780 (1989).
285. C. L. Raston, A. H. White und G. Winter, *Aust. J. Chem.* **31**, 291 (1978).
286. R. Alvarez, E. Carmona, J. M. Marín, M. L. Poveda, E. Gutiérrez-Puebla und A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2286 (1986).
287. R. Rossi, A. Marchi, L. Magon, U. Casellato und R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2923.
288. N. S. Nametkin, B. I. Kolobkov, V. D. Tyurin, A. N. Muratov, A. I. Nekhaev, M. Mavlonov, A. Y. Sideridu, G. G. Aleksandrov, A. V. Lebedev, M. T. Tashev und H. B. Dustov, *J. Organomet. Chem.* **276**, 393 (1984).
289. J. Messelhäuser, K. U. Gutensohn, I.-P. Lorenz und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **321**, 377 (1987).
290. T. R. Gaffney und J. A. Iberg, *Inorg. Chem.* **21**, 2851 (1982).
291. C. Bianchini und E. Meli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 156.
292. F. Ceccconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti und A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **323**, C 5 (1987).
293. C. Bianchini, A. Meli und A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **21**, 4166 (1982).
294. J. Doherty, J. Fortune, A. R. Manning und F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1111.
295. M. F. Perpiñán, L. Ballester, M. E. González-Casso und A. Santos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 281.
296. C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli und A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **286**, 259 (1985).
297. C. Bianchini, A. Meli, F. Caschi, F. Vizza und P. Zanello, *Inorg. Chem.* **28**, 227 (1989).
298. C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und M. Sabat, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1024.
299. C. Bianchini, *Comments Inorg. Chem.* **8**, 27 (1988).
300. C. Bianchini und A. Meli, *Inorg. Chem.* **26**, 4268 (1987).
301. R. O. Gould, A. M. Gunn und T. E. M. van den Hark, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1713.
302. P. G. Jones, G. M. Sheldrick, R. Usón, J. Forniés und M. A. Usón, *Z. Naturforsch.* **38 b**,

- 449 (1983).
303. T. R. Gaffney und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **21**, 2860 (1982).
304. H. Werner, W. Bertleff, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Chem. Ber.* **115**, 1004 (1982).
305. M. C. Cornock, R. O. Gould, C. L. Jones und T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1307.
306. I. J. B. Lin, H. W. Chen und J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **17**, 394 (1978).
307. R. Colton und V. Tedesco, *Inorg. Chem. Acta* **183**, 161 (1991).
308. M. C. Cornock, R. O. Gould, C. L. Jones, J. D. Owen, D. F. Steele und T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 496.
309. E. W. G. Diau und Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem.* **95**, 7726 (1991).
310. C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, A. Vacca und P. Zanello, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3913 (1988).
311. S. L. Gales, W. T. Pennington und J. W. Kolis, *J. Organomet. Chem.* **419**, C 10 (1991).
312. E. Lindner und W. Nagel, *Z. Naturforsch.* **32 b**, 1116 (1977).
313. W. K. Dean und B. L. Heyl, *J. Organomet. Chem.* **159**, 171 (1978).
314. E. Carmona, L. Contreras, L. J. Sánchez, E. Gutiérrez-Puebla und A. Monge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2003.
315. K. Hayashi, Y. Sasaki, S. Inomata und T. Yanagidani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 3074 (1984).
316. K. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7488 (1976).
317. G. Gattow und G. Schubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 173 (1984).
318. N. B. Colthup und L. P. Powell, *Spectrochim. Acta A* **43**, 317 (1987).
319. A. M. Hounslow, S. F. Lincoln und E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 233.
320. G. Gattow und H. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **546**, 183 (1987).
321. A. A. Kashaev, N. A. Frolova, S. B. Leonov, M. S. Metsik und O. N. Belkova, *Acta Crystallogr. A* **37**, C-224 (1981).
322. I. Degani, R. Fochi und M. Santi, *Synthesis* **1977**, 873.
323. J. P. Fackler, D. P. Schussler und H. W. Chen, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **8**, 27 (1978).
324. B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink, R. Vecciet und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **90**, 197 (1984).
325. S. R. Hansen und S. E. Harnung, *Acta Chem. Scand. A* **33**, 41 (1979).
326. A. T. Casey und A. M. Vecchio, *Inorg. Chim. Acta* **131**, 191 (1987).
327. U. Baudis und M. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **448**, 79 (1979).
328. W. Schwarz, G. Mann und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **122**, 303 (1976).
329. J. E. Drake, A. B. Sarkar und M. L. Y. Wong, *Inorg. Chem.* **29**, 785 (1990).
330. J. E. Drake, A. G. Mislankar und M. L. Y. Wong, *Inorg. Chem.* **30**, 2174 (1991).
331. P. F. R. Ewing, P. H. Harrison und T. J. King, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1399.
332. S. Abram und U. Abram, *Inorg. Chim. Acta* **153**, 135 (1988).
333. D. Dakternieks, R. W. Gable und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **75**, 185 (1983).
334. R. W. Gable, C. L. Raston, G. L. Rowbottom, A. H. White und G. Winter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1392.
335. S. W. Cowan, R. W. Gable, B. F. Hoskins und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **77**, L 225 (1983).
336. D. Dakternieks, B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **85**, 215 (1984).
337. D. Dakternieks, B. F. Hoskins, P. A. Jackson, E. R. T. Tiekink und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **101**, 203 (1985).
338. C. A. Tsipis, C. C. Hadjikostas und M. P. Sigalas, *Spectrochim. Acta A* **38**, 41 (1982).
339. E. R. T. Tiekink und G. Winter, *J. Organomet. Chem.* **314**, 85 (1986).
340. N. Donoghue und E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **420**, 179 (1991).
341. R. J. Rao, G. Srivastava und R. C. Mehrotra, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **13**, 627 (1983).
342. A. J. Edwards, B. F. Hoskins und G. Winter, *Acta Crystallogr. C* **44**, 1541 (1988).
343. D. Dakternieks, R. W. Gable und B. F. Hoskins, *Inorg. Chim. Acta* **85**, L 43 (1984).
344. B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **105**, 171 (1985).
345. E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. C* **44**, 250 (1988).
346. L. A. Glinskaya, P. E. L'vov, R. F. Klevtsova und S. V. Larionov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **35**, 511 (1990).
347. N. Singh, N. K. Singh und C. Kaw, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 3328 (1989).
348. B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **101**, L 11 (1985).
349. T. Ito und H. Hishino, *Acta Crystallogr. C* **39**, 448 (1983).

350. R. K. Gupta, A. K. Rai and R. C. Mehrotra, *Polyhedron* **3**, 721 (1984).
351. B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **99**, 177 (1985).
352. B. F. Hoskins, P. M. Piko, E. R. T. Tiekink und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **84**, L 13 (1984).
353. B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **97**, 217 (1985).
354. D. L. Kepert, C. L. Raston, A. White und G. Winter, *Aust. J. Chem.* **31**, 752 (1987).
355. R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. I. Steen, E. R. T. Tiekink und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **74**, 15 (1983).
356. F. M.-N. Kheiri, C. A. Tsipis, C. L. Tsiamis und G. E. Manoussakis, *Can. J. Chem.* **57**, 767 (1979).
357. M. Wieber, D. Wirth und C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **505**, 141 (1983).
358. B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **81**, L 33 (1984).
359. F. M.-N. Kheiri, C. A. Tsipis und G. E. Manoussakis, *Inorg. Chim. Acta* **25**, 223 (1977).
360. M. Wieber und U. Baudis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 139 (1978).
361. M. Wieber und H. G. Rüdling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **505**, 150 (1983).
362. C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485**, 217 (1982).
363. M. Wieber und H. G. Rüdling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **470**, 171 (1976).
364. C. L. Raston, A. H. White und G. Winter, *Aust. J. Chem.* **31**, 2207 (1978).
365. M. Wieber, D. Wirth und C. Burschka, *Z. Naturforsch.* **40 b**, 258 (1985).
366. W. Knoth und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **552**, 181 (1987).
367. A. W. Mott und G. Barani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 2615.
368. N. Zumbulydis und H. J. Gysking, *Inorg. Chem.* **21**, 564 (1982).
369. E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. C* **42**, 633 (1986).
370. B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **96**, L 79 (1985).
371. B. F. Hoskins, P. J. Oliver und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **86**, L 21 (1984).
372. R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. J. Steen und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **65**, L 127 (1982); **72**, 173 (1983).
373. M. Wieber, E. Schmidt und C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **525**, 127 (1985).
374. M. Wieber und S. Rohse, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **55**, 79 (1991).
375. M. Wieber und E. Schmidt, *Phosphorus Sulfur* **35**, 223 (1988).
376. M. Wieber und E. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **556**, 189 (1988).
377. A. K. Singh und J. K. Basumatary, *J. Organomet. Chem.* **364**, 73 (1989).
378. S. Husebye, K. Maartmann-Moe und Ø. Mikalsen, *Acta Chem. Scand.* **43**, 754 (1989).
379. S. Husebye, K. Maartmann-Moe und Ø. Mikalsen, *Acta Chem. Scand.* **44**, 464 (1990).
380. D. Dakternieks, R. Di Giacomo, R. W. Gable und B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6753 (1988).
381. R. J. Millican und C. K. Sauers, *J. Org. Chem.* **44**, 1664 (1979).
382. B. G. Cox und R. Natarajan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 113.
383. G. López, G. Sánchez, G. García, A. Sanmartín und M. D. Santana, *Polyhedron* **10**, 2821 (1991).
384. L. Sepulveda und S. Contreras, *Can. J. Chem.* **54**, 66 (1976).
385. D. Labarre, M. Lamache und D. Bauer, *Analisis* **14**, 21 (1986).
386. H. W. Chen, J. P. Fackler, D. P. Schussler und L. D. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2370 (1978).
387. R. D. Harcourt und G. Winter, *Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 360 (1977).
388. J. O. Hill, R. J. Magee und J. Liesegang, *Comments Inorg. Chem.* **5**, 1 (1985).
389. S. V. Larionov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **24**, 802 (1979).
390. O. P. Pandey, S. K. Sengupta und S. C. Tripathi, *Thermochim. Acta* **96**, 155 (1985).
391. G. Sparrow, A. Pomianowski und J. Leja, *Separation Sci.* **12**, 87 (1977).
392. R. W. Gable und G. Winter, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **16**, 9 (1980).
393. A. A. Maly und A. I. El-Said, *Z. Naturforsch.* **44 b**, 323 (1989).
394. V. Alexiev, V. I. Iliev und N. D. Yordanov, *J. Mol. Structure* **114**, 441 (1984).
395. C. Pappazios und J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **19**, 2886 (1980).
396. H. W. Chen, C. Pappazios und J. P. Fackler, *Inorg. Chim. Acta* **96**, 137 (1985).
397. R. C. Aggarwal, N. Singh und S. Singh, *Polyhedron* **4**, 343 (1985).
398. I. Kovács, B. Tökés und L. Kékedy, *Monatsh. Chem.* **107**, 1311 (1976).
399. B. F. Abrahams, G. Winter und D. Dakternieks, *Inorg. Chim. Acta* **162**, 211 (1989).
400. B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, G. Winter und E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chim. Acta* **150**, 147 (1988).
401. B. F. Abrahams, B. F. Hoskins und G. Winter, *Acta Crystallogr. C* **46**, 391 (1990).

402. E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. C* **43**, 448 (1987).
403. Y. Watanabe, *Acta Crystallogr. B* **33**, 3566 (1977).
404. C. C. Chieh und K. J. Moynihan, *Acta Crystallogr. B* **36**, 1367 (1980).
405. Y. Watanabe, *Acta Crystallogr. B* **37**, 553 (1981).
406. E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chim. Acta* **112**, L 1 (1986).
407. N. Singh, N. K. Singh und C. Kaw, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1801 (1990).
408. E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **322**, 1 (1987).
409. E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **303**, C 53 (1986).
410. R. S. P. Coutts, P. C. Wailes und J. V. Kingston, *Aust. J. Chem.* **23**, 463 (1970).
411. O. P. Pandey, S. K. Sengupta und S. C. Tripathi, *Polyhedron* **3**, 695 (1984).
412. R. S. P. Coutts, P. C. Wailes und J. V. Kingston, *Aust. J. Chem.* **23**, 469 (1970).
413. Nath, Dina und A. N. Bhat, *Indian J. Chem. A* **14**, 281 (1976).
414. O. P. Pandey, *Thermochim. Acta* **127**, 193 (1988).
415. V. K. Jain, R. K. Sharma und B. S. Garg, *Inorg. Chim. Acta* **26**, 51 (1978).
416. A. K. Sharma und N. K. Kaushik, *Monatsh. Chem.* **114**, 399 (1983).
417. B. Khera, A. K. Sharma und N. K. Kaushik, *Bull. Soc. Chim. France* **1984**, I-113.
418. G. Gattow und H. Sayin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **492**, 69 (1982).
419. G. Gattow, G. Kiel und H. Sayin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **498**, 85 (1983).
420. M. R. Houchin und K. Mitsios, *Inorg. Chim. Acta* **64**, L 147 (1982).
421. S. M. Angel und M. K. DeArmond, *Inorg. Chim. Acta* **97**, 53 (1985).
422. R. Kirmse, J. Stach und W. Dietzsch, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **15**, 143 (1979).
423. P. Vella und J. Zubieta, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 613 (1978).
424. R. Vella und J. Zubieta, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 477 (1978).
425. T. R. Webb, C.-C. Cheng, E. Heavlin und R. A. Little, *Inorg. Chim. Acta* **49**, 107 (1981).
426. G. J.-J. Chen, R. O. Yelton und J. W. McDonald, *Inorg. Chim. Acta* **22**, 249 (1979).
427. M. F. Perpiñan und A. Santos, *J. Organomet. Chem.* **218**, 185 (1981).
428. M. F. Perpiñan, L. Ballester und A. Santos, *J. Organomet. Chem.* **241**, 215 (1983).
429. J. A. Goodfellow und T. A. Stephenson, *Inorg. Chim. Acta* **44**, L 45 (1980).
430. M. F. Perpiñan und A. Santos, *J. Organomet. Chem.* **221**, 63 (1981).
431. F. A. Cotton, M. W. Extine und R. H. Niswander, *Inorg. Chem.* **17**, 692 (1978).
432. E. Carmona, A. Galindo, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge und C. Puerta, *Inorg. Chem.* **25**, 3804 (1986).
433. W. De Oliveira, J.-L. Migot, M. B. Gomes De Lima, J. Sala-Pala, J.-E. Guerschais und J.-Y. Le Gall, *J. Organomet. Chem.* **284**, 313 (1985).
434. R. Lozano, J. Roman, F. De Jesus und E. Alarcon, *Polyhedron* **10**, 2235 (1991).
435. H. Laufen, B. Meyn, K. G. Steinhäuser, D. Vogel und A. Kramolowsky, *J. Organomet. Chem.* **112**, C 34 (1976).
436. A. Jezierski, *J. Mol. Structure* **115**, 11 (1984).
437. T. Nicholson, J. Thornback, L. O'Connell, G. Morgan, A. Davinson und A. G. Jones, *Inorg. Chem.* **29**, 89 (1990).
438. I. V. Vinogradov, I. V. Shilin, S. V. Shepelkov und L. S. Sudakova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **27**, 1130 (1982).
439. M. R. Houchin und D. Chapman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **16**, 437 (1980).
440. C. A. Yong, B. W. Fitzsimmons, L. F. Larkworthy und S. E. Al-Mukhtar, *Inorg. Chim. Acta* **33**, 249 (1979).
441. G. N. Natu, S. B. Kulkarni und P. S. Dhar, *Thermochim. Acta* **52**, 31 (1982).
442. M. R. Houchin, *Inorg. Chim. Acta* **83**, 103 (1984).
443. M. Morán, I. Cuadrado, C. Muñoz-Reja, J. R. Masaguer und J. Losada, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 149.
444. M. Morán, I. Cuadrado, J. R. Masaguer, J. Losada, C. Foces-Foces und F. H. Cano, *Inorg. Chim. Acta* **143**, 59 (1988).
445. M. Morán, I. Cuadrado, J. R. Masaguer und J. Losada, *J. Organomet. Chem.* **335**, 255 (1987).
446. H. W. Chen und J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **17**, 22 (1978).
447. S. Vastag, L. Marko und A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **397**, 231 (1990).
448. S. Ohba, M. Ito und Y. Saito, *Acta Crystallogr. C* **39**, 997 (1983).
449. E. P. Cullen, J. Doherty, A. R. Manning, P. McArdle und D. Cunningham, *J. Organomet. Chem.* **348**, 109 (1988).
450. G. N. Natu, S. B. Kulkarni und P. S. Dhar, *Thermochim. Acta* **54**, 297 (1982).
451. M. Cusumano, *Inorg. Chem.* **18**, 3612 (1979).
452. L. Ballester, A. Guiérrez-Alonso, S. Pérez-Serrano und M. F. Perpiñan, *Inorg. Chem.* **30**, 2954

- (1991).
453. S. B. Choudhury, D. Ray und A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **29**, 4603 (1990).
454. R. W. Gable, B. F. Hoskins und G. Winter, *Inorg. Chim. Acta* **96**, 151 (1985).
455. A. J. Edwards, B. F. Hoskins und G. Winter, *Acta Crystallogr. C* **46**, 1786 (1990).
456. A. J. Edwards, B. F. Hoskins und G. Winter, *Acta Crystallogr. C* **46**, 1789 (1990).
457. J. Zagal und J. A. Costamagna, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **13**, 411 (1977).
458. T. Tsipis, G. E. Manoussakis, D. P. Kessissoglou, I. C. Huffman, L. N. Lewis, M. A. Adams und K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **19**, 1458 (1980).
459. M. Shimoi, A. Ouchi, S. Sato und Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 2083 (1982).
460. M. Ragg, *Chem.-Ztg.* **34**, 630, 654, 677 (1908); **36**, 82 (1910).
461. D. P. Kessissoglou, C. A. Tsipis und G. E. Manoussakis, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **16**, 245 (1980).
462. R. C. Aggarwal, R. Bala und R. L. Prasad, *Spectrochim. Acta A* **42**, 725 (1986).
463. A. A. M. Aly, M. M. Kamal, M. S. El-Meligy und A. I. El-Said, *Z. Naturforsch.* **42 b**, 1447 (1987).
464. P. C. Christidis und P. J. Rentzeperis, *Acta Crystallogr. B* **34**, 2141 (1978).
465. W. Dietzsch, J. Sieler und T. Glowiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435**, 225 (1977).
466. W. Dietzsch, H. Treffurth und E. Hoyer, *Inorg. Chim. Acta* **27**, L 89 (1978).
467. N. Bag, G. K. Lahiri und A. Chakravorty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1557.
468. W. J. Sime und A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1647.
469. L. B. Reventós und A. G. Alonso, *J. Organomet. Chem.* **309**, 179 (1986).
470. A. G. Alonso und L. B. Reventós, *J. Organomet. Chem.* **338**, 249 (1988).
471. H. Loumrhari, J. Ros und M. R. Torres, *Polyhedron* **10**, 421 (1991).
472. A. Pramanik, N. Bag, D. Ray, G. K. Lahiri und A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **30**, 410 (1991).
473. D. J. Cole-Hamilton und T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2396.
474. A. L. Balch, M. M. Olmstead und R. R. Guimerans, *Inorg. Chim. Acta* **84**, L 21 (1984).
475. M. C. Cornock und T. A. Stephenson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, 381 (1976).
476. R. Colton und V. Tedesco, *Inorg. Chem.* **30**, 2451 (1991).
477. R. A. Michelin, M. Napoli und R. Ros, *J. Organomet. Chem.* **175**, 239 (1979).
478. B. W. Brown, K. Kite, A. J. Nettle und A. F. Psaila, *J. Organomet. Chem.* **139**, C 1 (1977).
479. A. Srivastava, *Z. Anal. Chem.* **285**, 260 (1977).
480. K. K. Verma, J. Ahmed und M. P. Sahasrabudhey, *Z. Anal. Chem.* **285**, 263 (1977).
481. J. G. Eckhardt, K. Setzenbach, M. F. Burke und J. L. Moyers, *J. Chromatogr. Sci.* **16**, 510 (1978).
482. B. C. Verma und S. Kumar, *Mikrochim. Acta* **1976**, 209.
483. K. K. Verma und A. K. Gulati, *Analyst* **107**, 1506 (1982).
484. B. C. Verma und S. Kumar, *Talanta* **23**, 241 (1976).
485. K. K. Verma und A. K. Gulati, *Anal. Chem.* **54**, 2633 (1982).
486. M. H. Jones und J. T. Woodcock, *Anal. Chem.* **58**, 588 (1986).
487. C. Zhou, A. Bahr und G. Schwedt, *Fresenius J. Anal. Chem.* **338**, 908 (1990).
488. R. A. Hasty, *Analyst* **101**, 828 (1976); **102**, 519 (1977).
489. E. M. Donaldson, *Talanta* **25**, 131 (1978).
490. W. H. Chan, A. W. M. Lee und K. T. Fung, *Talanta* **35**, 807 (1988).
491. R. T. Honeyman, R. R. Schrieke und G. Winter, *Anal. Chim. Acta* **116**, 345 (1980).
492. A. M. Bond, Z. Sztajer und G. Winter, *Anal. Chim. Acta* **84**, 37 (1976).
493. M. Aihara und M. Kiboku, *Bunseki Kagaku* **29**, 243 (1980).
494. S. Hayashi, K. Aoyama, K. Nosaka und K. Kotsuji, *Bunseki Kagaku* **30**, 761 (1981).
495. S. Hayashi, K. Aoyama, K. Hatta und K. Kotsuji, *Bunseki Kagaku* **31**, 687 (1982).
496. N. Singh und A. K. Garg, *Analyst* **111**, 247 (1986).
497. M. F. Hussain, B. K. Puri, R. K. Bansal und M. Satake, *Analyst* **109**, 1291 (1984).
498. Y. Sasaki, *Bunseki Kagaku* **27**, 237 (1978).
499. Y. Sasaki, *Bunseki Kagaku* **32**, E 17 (1983).
500. D. Yamamoto, M. Tsukada, Y. Hirota und H. Mizuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 88 (1980).
501. K. Hayashi, Y. Sasaki, S. Tagashira, T. Tanaka und K. Imada, *Bunseki Kagaku* **28**, 106 (1979).
502. G. Vučković, N. Juranić und M. B. Čelap, *J. Chromatogr.* **361**, 217 (1986).
503. L. A. Kosareva und S. V. Larionov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **22**, 136 (1977).
504. P. K. Paria und S. K. Majumdar, *Z. Anal. Chem.* **278**, 364 (1976).
505. K. Hayashi, Y. Sasaki, S. Tagashira, K. Morishita, M. Ito und Y. Soma, *Bunseki Kagaku* **30**, 56 (1981).
506. M. F. Hussain, R. K. Bansal, B. K. Puri und M. Satake, *Analyst* **110**, 779 (1985).

507. E. M. Donaldson, *Talanta* **23**, 411, 417 (1976).
508. V. F. Toropova, R. G. K. Budnikov und N. A. Ulakhovic, *Talanta* **25**, 263 (1978).
509. M. H. Jones und J. T. Woodcock, *Int. J. Miner. Process.* **5**, 285 (1978).
510. M. H. Jones und J. T. Woodcock, *Talanta* **26**, 815 (1979).
511. D. Hörner und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **442**, 195 (1978).
512. R. Minkwitz, R. Krause und H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 150 (1990).
513. G. Henkel und B. Krebs, *Z. Kristallogr.* **149**, 98 (1979).
514. B. Krebs, G. Henkel, H.-J. Dinglinger und G. Stehmeier, *Z. Kristallogr.* **153**, 285 (1980).
515. K. L. Bartelmehs, G. V. Gibbs und M. B. Boisen, *Amer. Mineral.* **74**, 620 (1989).
516. B. Krebs und H.-U. Hürter, *Angew. Chem.* **92**, 479 (1980).
517. A. Senning, *Sulfur Lett.* **12**, 247 (1991).
518. G. V. Gibbs, P. D'Arco und M. B. Boisen, *J. Phys. Chem.* **91**, 5347 (1987).
519. A. W. M. Lee, W. H. Chan und H. C. Wong, *Synth. Commun.* **18**, 1531 (1988).
520. D. Hörner und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**, 117 (1978).
521. D. Gonbeau und G. Pfister-Guillouzo, *Can. J. Chem.* **54**, 118 (1976).
522. M. Falsig und H. Lund, *Acta Chem. Scand.* **B 34**, 545 (1980).
523. M. Falsig, H. Lund, L. Nadjo und J. M. Savéant, *Acta Chem. Scand.* **B 34**, 685 (1980).
524. R. Bunnenberg und J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **114**, 1132 (1981).
525. K. Schlosser und H. Willner, *Z. Naturforsch.* **38 b**, 161 (1983).
526. K. Schlosser, *Z. Naturforsch.* **37 b**, 172 (1982).
527. K. Schlosser, *Chem. Ber.* **115**, 1083 (1982).
528. K. R. Devi, D. N. Sathyanarayana und M. Engel, *J. Mol. Structure* **71**, 1 (1981).
529. K. Iqbal und N. L. Owen, *J. Mol. Structure* **71**, 91 (1981).
530. J. Spanget-Larsen, R. G. Gleiter, M. Kobayashi, E. M. Engler, P. Shu und D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2855 (1977).
531. C. D. Dyer, J. D. Kilburn, W. F. Maddams und P. A. Walker, *Spectrochim. Acta A* **47**, 1225 (1991).
532. H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger und A. Lombard, *J. Organomet. Chem.* **240**, C 11 (1982).
533. H. G. Raubenheimer, S. Lotz, G. J. Kruger, A. Lombard und J. G. Viljoen, *J. Organomet. Chem.* **336**, 349 (1987).
534. A. R. Siedle, *J. Organomet. Chem.* **120**, 369 (1976).
535. A. Castiñeiras, C. F. Vidal, R. Bastida, A. Macias und W. Hiller, *Polyhedron* **7**, 2503 (1988).
536. J. G. Contreras und J. A. Gnecco, *Spectrochim. Acta A* **46**, 1319 (1990).
537. D. Forrest und K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3869 (1978).
538. M. Sato und S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 1615 (1985).
539. J. Roger, J. N. Pons und M. Stern, *Rev. Chim. Min.* **19**, 663 (1982).
540. J. N. Pons, J. Roger und M. Stern, *Rev. Chim. Min.* **17**, 497 (1980).
541. J. Khorami, M. Robineau, D. Zins und M.-C. Brianso, *Rev. Chim. Min.* **17**, 174 (1980).
542. J. N. Pons, J. Roger und M. Stern, *Rev. Chim. Min.* **17**, 575 (1980).
543. P. Jeroschewski, *Z. Chem.* **18**, 27 (1978).
544. A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, A. Camus und N. Marsich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1126.
545. I. B. Benson, J. Hunt, S. A. R. Knox und V. Oliphant, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1240.
546. G. Henkel, W. Simon, H. Strasdeit und B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **70**, 29 (1983).
547. C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und G. Scapacci, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 799.
548. J. Fortune und A. R. Manning, *J. Organomet. Chem.* **190**, C 95 (1980).
549. J. Fortune und A. R. Manning, *Organomet.* **2**, 1719 (1983).
550. C. Bianchini und A. Meli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2419.
551. J. N. Pons, J. Roger und M. Stern, *Rev. Chim. Min.* **20**, 118 (1983).
552. C. Bianchini, P. Innocenti und A. Meli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1777.
553. M. Stern, J. Roger und J.-N. Pons, *Rev. Chim. Min.* **14**, 40 (1977).
554. G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd und G. K. Campbell, *Inorg. Chem.* **21**, 2403 (1982).
555. D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **188**, 211 (1980).
556. R. Uson, J. Fornies, M. A. Uson und M. A. Orta, *Inorg. Chim. Acta* **89**, 175 (1984).
557. M. Ebner und H. Werner, *Chem. Ber.* **119**, 482 (1986).
558. M. Cowie und S. K. Dwight, *J. Organomet. Chem.* **198**, C 20 (1980).
559. M. Wroński, *Talanta* **28**, 173 (1981).
560. K. Singh, P. G. Bhatia und R. D. Gupta, *Talanta* **29**, 47 (1982).
561. K. Singh und B. A. Fodeke, *Talanta* **30**, 693 (1983).

562. W. H. Chan, A. W. M. Lee und W. K. Choi, *Anal. Lett.* **23**, 659 (1990).
563. H. C. Hansen, A. Senning und R. G. Hazell, *Tetrahedron* **41**, 5145 (1985).
564. G. Diderrich und A. Haas, *Chem. Ber.* **109**, 3432 (1976).
565. W. A. Bueno, A. Lautie, C. Sourisseau, D. Zins und M. Robineau, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 1011.
566. G. Gattow und T. Dingeldein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **601**, 121 (1991).
567. D. Coucouvanis und M. Draganjac, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6820 (1982).
568. D. Coucouvanis, P. R. Patil, M. G. Kanatzidis, B. Detering und N. C. Baenziger, *Inorg. Chem.* **24**, 24 (1985).
569. H. Alper, F. Sibtain, F. W. B. Einstein und A. C. Willis, *Organomet.* **4**, 604 (1985).
570. K. N. Udpa und S. Sarkar, *Polyhedron* **6**, 627 (1987).
571. P. Silber, D. Zins, M. Robineau und M. C. Brians-Perucaud, *Rev. Chim. Min.* **12**, 347 (1975).
572. M. Robineau und D. Zins, *Rev. Chim. Min.* **15**, 278 (1978).
573. P. Jeroschewski, B. Strübing und H. Berge, *Z. Chem.* **20**, 102 (1980).
574. H. C. Hansen und A. Senning, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1135; **1980**, 692.
575. G. Gattow und T. Dingeldein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **590**, 127 (1990).
576. G. Gattow und T. Dingeldein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **592**, 84 (1991).
577. G. Kiel, G. Gattow und T. Dingeldein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **596**, 111 (1991).
578. A. Shaver, P.-Y. Plouffe, P. Bird und E. Livingstone, *Inorg. Chem.* **29**, 1826 (1990).
579. H. Patin, G. Mignani, C. Mahe, J.-Y. Le Marouille, A. Benot und D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.* **193**, 93 (1980).
580. W. Knoth und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **554**, 172 (1987).
581. D. Hörner und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **442**, 204 (1978).
582. G. Gattow und U. Schubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **530**, 101 (1985).
583. F. J. Goodman und J. O. Chambers, *J. Org. Chem.* **41**, 626 (1976).
584. S. Tanimoto, T. Oida, K. Hatanaka und T. Sugimoto, *Tetrahedron Lett.* **22**, 655 (1981).
585. G. Kiel, G. Gattow und U. Schubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **530**, 109 (1985).
586. G. Gattow und U. Schubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **530**, 94 (1985).
587. K. Tatsumi, I. Matsubara, Y. Inoue, A. Nakamura, R. E. Cramer, G. J. Tagoshi, J. A. Golen und J. W. Gilde, *Inorg. Chem.* **29**, 4928 (1990).
588. D. Hörner und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 246 (1978).
589. R. Mattes und K. Scholten, *Spectrochim. Acta A* **34**, 181 (1978).
590. G. Gattow und H. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **549**, 139 (1987).
591. G. G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 196 (1984).
592. C. Geloso, H. E. Mabrouk und D. G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1759.
593. S. Kato, K. Kaga, M. Ishida und T. Murai, *Z. Naturforsch.* **40 b**, 273 (1985).
594. M. Wieber und S. Rohse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **592**, 202 (1991).
595. R. Chadha, R. Kumar und D. G. Tuck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 188.
596. R. K. Chadha, R. Kumar und D. G. Tuck, *Polyhedron* **7**, 1121 (1988).
597. G. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini und A. Orlandini *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 545.
598. R. C. Eller und R. R. Ryan, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 619 (1977).
599. K. Tang, J. Yang, Q. Yang und Y. Tang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2297.
600. H. E. Mabrouk und D. G. Tuck, *Inorg. Chim. Acta* **145**, 237 (1988).
601. S. J. Bill, F. W. B. Einstein, P. C. Hayes, R. Kumar und D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* **25**, 4181 (1986).
602. G. Fachinetti, T. D. Nero und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 203.
603. J. Hyde und J. Zubieta, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 289 (1977).
604. A. Nakamura, M. Nakayama, K. Sugihashi und S. Otsuka, *Inorg. Chem.* **18**, 394 (1979).
605. S. Miyake, K. Tanaka und T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 292.
606. D. A. Smith, J. W. McDonald, H. O. Finkler, V. Rott und F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **21**, 3825 (1982).
607. J. Hyde, K. Venkatasubramanian und J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **17**, 417 (1978).
608. E. Carmona, A. Galindo, C. Guille-Photin, R. Lai, A. Monge, C. Ruiz und L. Sánchez, *Inorg. Chem.* **27**, 488 (1988).
609. J. A. Zubieta und G. B. Maniloff, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, 121 (1976).
610. L. L. Wright, R. C. Haltiwanger, J. Noordik und M. R. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 282 (1987).
611. K. Hanewald und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **471**, 165 (1980).
612. K. Hanewald, G. Kiel und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **476**, 89 (1981).

613. A. Shaver, B. S. Lumm, P. Bird und K. Arnold, *Inorg. Chem.* **28**, 1900 (1989).
614. D. Rehder, R. Kramolowsky und K. G. Steinhäuser, *Inorg. Chim. Acta* **73**, 243 (1983).
615. G. Henkel, H. Strasdeit und B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **76**, L 207 (1983).
616. A. Pramanik, N. Bag, G. K. Lahiri und A. Chakravorty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3823.
617. P. G. Perkins und F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **22**, 1133 (1983).
618. D. A. Smith und F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **21**, 3035 (1982).
619. B. C. Verma und S. Kumar, *Talanta* **23**, 612 (1976).
620. A. Srivastava, S. K. Singh und A. Gupta, *Analyst* **115**, 421 (1990).
621. M. Yokoyama und H. Hatanake, *Synthesis* **1985**, 891.
622. B. Sturm und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 129 (1984).
623. K. Schlosser, *Chem. Ber.* **115**, 1083 (1982).
624. C. M. Copeland, J. Ghosh, D. P. McAdam, B. W. Skelton, R. V. Stick und A. H. White, *Aust. J. Chem.* **41**, 549 (1988).
625. M. V. Lakshmikantham und M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **45**, 2632 (1980); **41**, 879 (1976).
626. P. Marshall, *J. Mol. Structure* **236**, 309 (1991).
627. B. Sturm und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508**, 136 (1984).
628. H. Viola und R. Mayer, *Z. Chem.* **16**, 355 (1976).
629. H. Viola und R. Mayer, *Z. Chem.* **19**, 289 (1979).
630. E. K. Moltzen, B. Jensen und A. Senning, *Acta Chem. Scand. B* **40**, 609 (1986).
631. B. Sturm und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **509**, 67 (1984).
632. B. Sturm und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502**, 7 (1983).
633. H. U. Kibbel und P. Hansen, *Z. Chem.* **21**, 121 (1981).
634. R. Mayer, W. Thiel und H. Viola, *Z. Chem.* **19**, 56 (1979).
635. H. U. Kibbel, M. Kücken, E. Peters und H. Weber, *J. Prakt. Chem.* **323**, 41 (1981).
636. T. Klapötke und H. Köpf, *Monatsh. Chem.* **118**, 671 (1987).
637. B. Sturm und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **512**, 231 (1984).
638. G. Winter, *Rev. Inorg. Chem.* **2**, 253 (1980).
639. G. Gattow und W. Rach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **506**, 140 (1983).
640. G. Gattow, G. Kiel und W. Rach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **506**, 145 (1983).
641. G. Gattow und W. Rach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **506**, 153 (1983).
642. G. Gattow und R. Gerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **486**, 102 (1982).
643. G. Gattow und R. Gerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **486**, 111 (1982).
644. G. Gattow und R. Gerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 141 (1982).
645. G. Gattow, G. Kiel und R. Gerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488**, 87 (1982).