

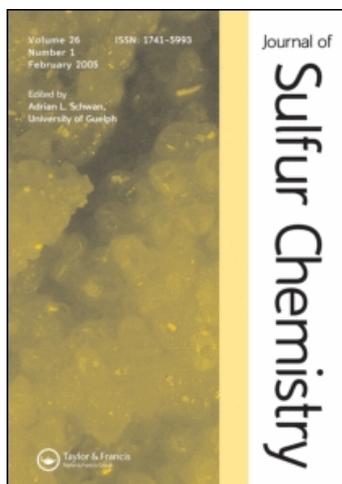
This article was downloaded by:

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>

Die Chemie der 1,2-Dithiete

Susanne Both Nielsen^a; Alexander Senning^b

^a Kemisk Institut, Aarhus Universitet, Århus C, Danmark ^b Institutet for Anvendt Kemi, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby, Danmark

To cite this Article Nielsen, Susanne Both and Senning, Alexander(1995) 'Die Chemie der 1,2-Dithiete', Journal of Sulfur Chemistry, 16: 2, 371 – 388

To link to this Article: DOI: 10.1080/01961779508048745

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/01961779508048745>

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.

DIE CHEMIE DER 1,2-DITHIETE

SUSANNE BOTH NIELSEN

Kemisk Institut, Aarhus Universitet, DK-8000 Århus C, Dänemark

und

ALEXANDER SENNING

*Instituttet for Anvendt Kemi, Danmarks Tekniske Universitet, DK-2800 Lyngby,
Dänemark*

(Received October 28, 1994)

1,2-Dithiete and its derivatives have received much attention because of their unique bonding properties, although only a few have been isolated so far. This paper reviews the literature concerning 1,2-dithietes, 1,2-diselenetes, and 1,2-thiaselenetes.

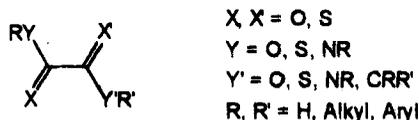
Key words: 1,2-Dithietes, α -dithiones, 1,2-thiaselenetes, 1,2-diselenetes.

INHALT

1. EINFÜHRUNG	372
2. STRUKTUR UND SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN	372
3. HERSTELLUNG	372
3.1. <i>Reaktionen zwischen C=C-Dreifachbindungen und Schwefel</i>	373
3.1.1. <i>Elementarer Schwefel</i>	373
3.1.2. <i>Schwefeldonor-Reagenzien</i>	374
3.2. <i>Thionierung von α-Thioxoketonen</i>	374
3.3. <i>Oxidationsreaktionen</i>	374
3.4. <i>Photolysen und Thermolysen</i>	376
4. REAKTIONEN VON 1,2-DITHIETEN	381
4.1. <i>Oligomerisierung</i>	381
4.2. <i>Reaktionen mit Mehrfachbindungen</i>	382
4.2.1. <i>Reaktionen mit C=C-Doppelbindungen</i>	382
4.2.2. <i>Reaktionen mit C=C-Dreifachbindungen</i>	382
4.3. <i>Reaktionen mit Chlor</i>	384
4.4. <i>Reaktionen mit Metallkomplexen</i>	385
4.5. <i>Reaktionen mit Phosphorverbindungen</i>	386
LITERATURVERZEICHNIS	387
STICHWORTVERZEICHNIS	389
VERFASSERVERZEICHNIS	390

1. EINFÜHRUNG

Während Oxalsäurederivate und Thiooxalsäurederivate der Typen



in der Literatur relativ umfassend beschrieben sind,¹⁻³ sind nur wenige Dithiooxalsäurederivate mit Elektronenakzeptorsubstituenten bekannt. Beispielsweise sind die Thioanalogue des Oxalylchlorids unbekannt, obwohl Oxalylchlorid ein in der organischen Synthese gängiges Reagenz ist.

Die vorliegende Übersicht faßt die verfügbare Literatur über 1,2-Dithiete und Beispiele von 1,2-Thiaseleneten und 1,2-Diseleneten zusammen.

2. STRUKTUR UND SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN

α -Dithione stehen im Gleichgewicht mit 1,2-Dithieten.



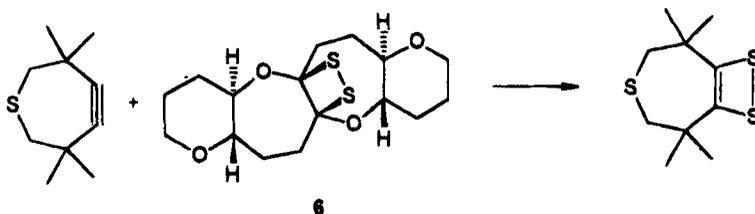
Aus den Woodward-Hoffmann-Regeln ergibt sich, daß das Gleichgewicht zwischen α -Dithion (4 π -Elektronen) und 1,2-Dithiet (6 π -Elektronen) photochemisch erlaubt und thermisch verboten ist. Die Stabilität des α -Dithions bzw. 1,2-Dithiets wird durch das Elektronendonator- bzw. -akzeptorvermögen der Substituenten bestimmt. Man hat festgestellt, daß Elektronendonorsubstituenten das Dithion stabilisieren, während Elektronenakzeptorsubstituenten das Dithiet stabilisieren.^{4,5} In Grenzfällen entstehen Gleichgewichte, sperrige Substituenten verschieben das Gleichgewicht jedoch wieder zum Dithiet.

Die bisher in der Literatur beschriebenen 1,2-Dithiete haben UV-Absorptionen zwischen 220 und 355 nm, IR-Absorptionen zwischen 1450 und 1630 cm^{-1} und ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 137\text{--}141$ ppm. An Radikalanionen⁶ und Radikalkationen⁷⁻¹² der 1,2-Dithiete sind ESR-Studien durchgeführt worden.

3. HERSTELLUNG

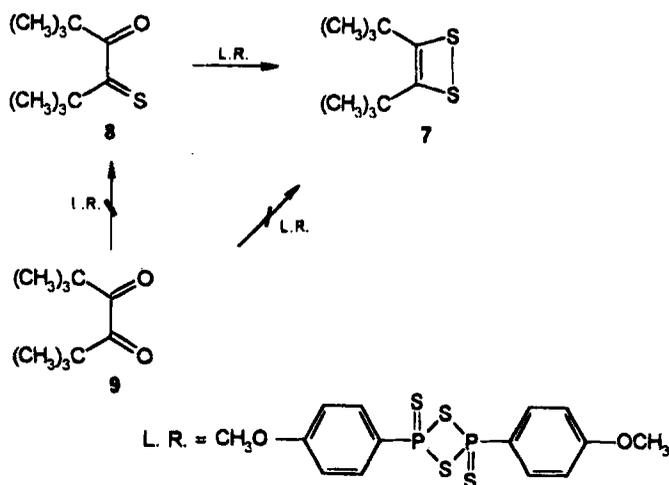
Die Anzahl der synthetisierten und isolierten 1,2-Dithiete ist begrenzt. Der erste Versuch der Synthese eines α -Dithions oder 1,2-Dithiets wurde von Guha und Chakladar unternom-

3.1.2. *Schwefeldonor-Reagenzien.* 3',3',6',6'-Tetramethyl-1'-thiacyclohepten[4,5-c]-1,2-dithiet **5** (X = S) kann auch durch Reaktion mit Dithiatopazin **6**, einem stabilen 1,2-Dithietan-System, das als Schwefeldonor dient, synthetisiert werden.^{24,25}



3.2. Thionierung von α -Thioxoketonen

3,4-Di-*tert*-butyl-1,2-dithiet **7** konnte durch Thionierung von 2,2,5,5-Tetramethyl-4-thioxohexan-3-on **8** mit Lawesson-Reagenz synthetisiert werden.²⁶ Es erwies sich als unmöglich, **7** oder **8** durch Thionierung, und zwar weder mit Lawesson-Reagenz²⁶ noch mit Phosphor-pentasulfid,²⁷ aus 2,2,5,5-Tetramethylhexan-3,4-dion **9** zu synthetisieren.

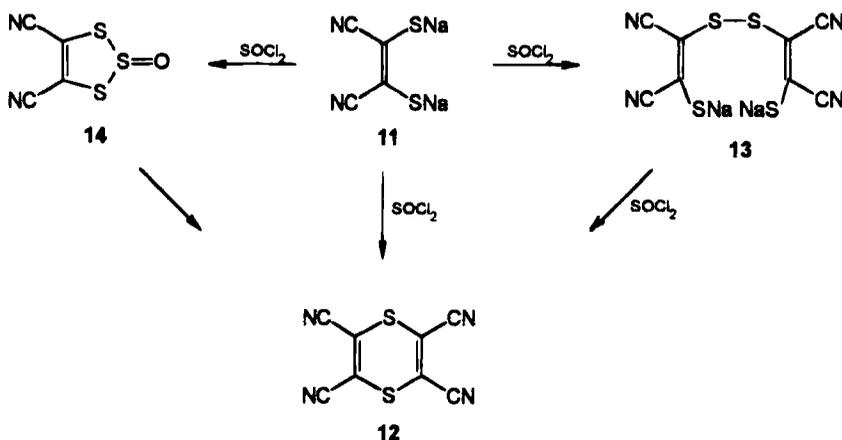


Die 1,2-Dithietstruktur von **7** wurde durch Photoelektromenspektroskopie bestätigt.²⁰

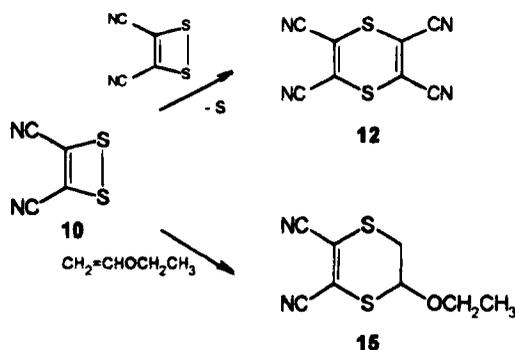
3.3. Oxidationsreaktionen

3,4-Dicyan-1,2-dithiet **10** kann nicht isoliert werden, aber es konnte als Zwischenstufe der Oxidation von Dinatriumdimercaptomaleonitril **11** durch Abfangen in Cycloadditionsreaktionen nachgewiesen werden.^{28,29}

Dinatriumdimercaptomaleonitril kann mit zahlreichen oxydierenden Reagenzien in Tetracyan-1,4-dithiin **12** umgewandelt werden. Die beste Ausbeute erhält man mit einem Äquivalent Thionylchlorid in 1,2-Dimethoxyethan (100 %).³⁰ Durch langsame Zugabe eines halben Äquivalents Thionylchlorid zu Dinatriumdimercaptomaleonitril konnte das Dinatrium-*trans, trans*-bis-(2-mercapto-1,2-dicyanvinyl)disulfid **13** isoliert werden, das seinerseits durch Zugabe eines weiteren halben Äquivalents Thionylchlorid auch in **12** umgewandelt werden konnte.²⁸ Durch Zugabe von überschüssigem Thionylchlorid zu Dinatriumdimercaptomaleonitril erhält man 4,5-Dicyan-1,3-dithiol-2-on **14**, das in Dichlormethan stabil ist, sich aber in Lösungsmitteln wie Dimethoxyethan langsam in **12**, Schwefel und Schwefeldioxid umwandelt.²⁸



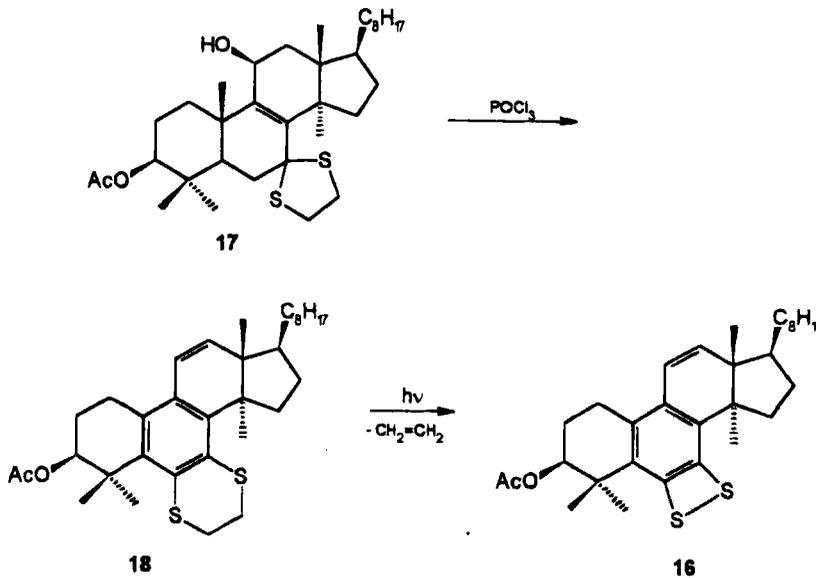
Das 1,4-Dithiin **12** entsteht über 3,4-Dicyan-1,2-dithiet **10** als Zwischenprodukt, wie durch Abfangen des 1,2-Dithiets durch Cycloadditionsreaktionen nachgewiesen werden konnte. Wenn während einer der oben vorgestellten Reaktionen Ethylvinylether anwesend ist, erhält man außer einer kleinen Menge **12** 2,3-Dicyan-5-ethoxy-5,6-dihydro-1,4-dithiin **15** als Hauptprodukt.^{28,29}



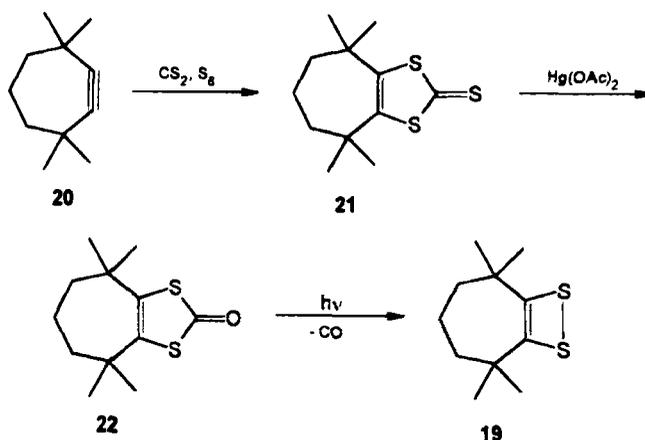
3.4. *Photolysen und Thermolysen*

Durch photolytische oder thermische Abspaltung von Ethylen, Kohlenmonoxid und Schwefelmonoxid ist es ebenfalls möglich, 1,2-Dithiete zu synthetisieren.

3 β -Acetoxy-6,7-epidithio-19-norlanosta-5,7,9,11-tetraen **16**, das durch Röntgen-Strukturanalyse identifiziert wurde, konnte aus 3 β -Acetoxy-7,7-ethylendithio-5 α -lanost-8-en-11 β -ol **17** synthetisiert werden.^{31,32} Durch Rückfluß mit Phosphorylchlorid in Pyridin wurde **17** zunächst in das entsprechende 8,11-Dien umgewandelt; bei verlängerter Reaktionszeit trat eine Umwandlung zum 2,3-Dihydro-1,4-benzodithiin **18** auf. Dieses konnte photolytisch unter Abspaltung von Ethylen in das 1,2-Dithiet **16** umgewandelt werden.

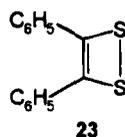


3',3',7',7'-Tetramethylcyclohepteno[1',2'-c]-1,2-dithiet **19** konnte aus 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin **20** synthetisiert werden. Durch Behandlung von **20** mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel erhielt man das Trithiocarbonat **21**. **21** konnte mit Quecksilber(II)acetat in das entsprechende Dithiocarbonat **22** umgewandelt werden. Unter anschließender photolytischer Kohlenmonoxidabspaltung entsteht das 1,2-Dithiet **19**.³³

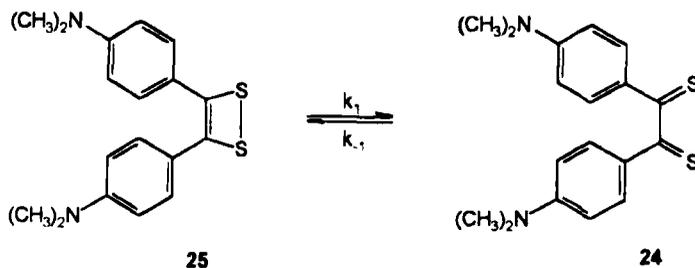


Die 1,2-Dithietstruktur wurde durch Photoelektronenspektroskopie bestätigt.²⁰

Behandlung von Diphenylvinyltrithiocarbonat mit Quecksilber(II)acetat in eiskalter Essigsäure ergibt ein entsprechendes Dithiocarbonat. Dieses spaltet photolytisch Kohlenmonoxid ab und über das 3,4-Diphenyl-1,2-dithiet **23** als Zwischenprodukt entsteht 2,3,5-6-Tetraphenyl-1,4-dithiin.³⁴ Wenn die Photolyse in Gegenwart von Metallcarbonylen durchgeführt wird, erhält man die entsprechenden Metallkomplexe. Die 1,2-Dithietstruktur konnte durch UV-Spektroskopie nachgewiesen werden.³⁴



Bis[*p*-(*N,N*-dimethylamino)]dithiobenzil **24** wurde durch Abspalten von CO aus dem entsprechenden Dithiocarbonat synthetisiert. Im festen Zustand existiert Bis[*p*-(*N,N*-dimethylamino)]dithiobenzil in der α -Dithionform **24**, aber in Lösung entsteht ein Gleichgewicht zwischen α -Dithion **24** und, 1,2-Dithiet **25**, das empfindlich gegenüber Licht, Temperatur and Lösungsmittel ist.^{4,34}

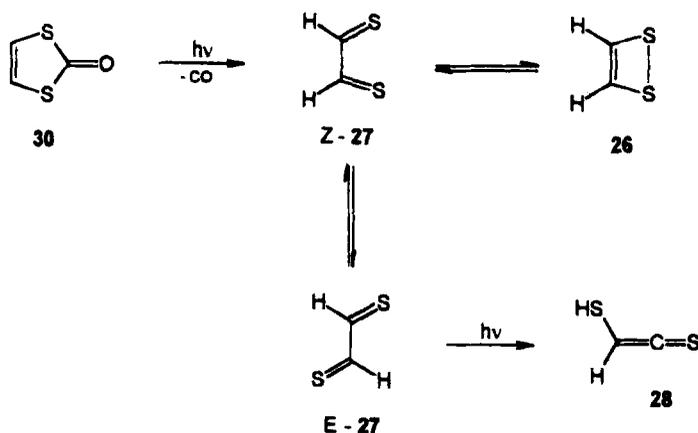


Bei Raumtemperatur konnte durch Integration über die Methylsignale im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) ein Verhältnis von Dithiet **25** zu Dithion **24** von 1:6 nachgewiesen werden.

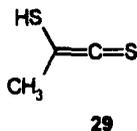
Durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge über 500 nm bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ kehrte sich das Verhältnis zu etwa 20:1 um. Beim Erwärmen dieser bestrahlten Probe kehrt dieses Verhältnis auf den ursprünglichen Wert zurück. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, daß eine Senkung der Lösungsmittelpolarität den Dithion-Anteil vermindert.

Die Stammverbindung, 1,2-Dithiet **26** war Gegenstand zahlreicher theoretischer und spektroskopischer Untersuchungen.³⁵⁻⁵³ Man erhielt 1,2-Dithiet durch photolytische Abspaltung von Kohlenmonoxid.

In Methanolglas wird bei 77 K Dithioglyoxal **27** gebildet,²⁷ das einer photoinduzierten Valenzisomerisierung zu Dithiet **26** unterliegt. Durch Einstrahlung von Licht der Absorptionswellenlänge eines der Isomere läßt sich das Gleichgewicht verschieben. In einer Argonmatrix bei 10 K wurde auch das Mercaptothioketen **28** beobachtet.³⁵ Die Entstehung ist wahrscheinlich auf eine photoinduzierte 1,3-sigmatrope Umlagerung zurückzuführen.



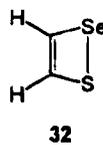
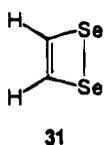
4-Methyl-1,3-dithiol-2-on ergab das entsprechende Methyl-mercaptothioketen **29**.³⁵



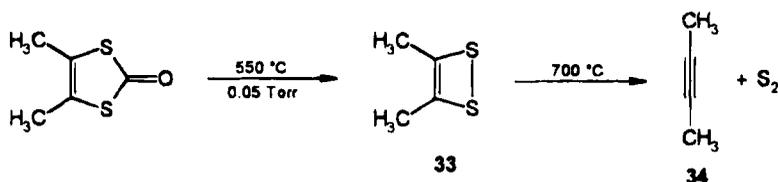
In der Gasphasen-Elektronenspektroskopie erscheint das 1,2-Dithiet **26** als Produkt und erweist sich damit als das stabilere Isomere.^{54,55} Dieses Ergebnis wurde auch durch eine Gasphasen-Mikrowellenstudie bestätigt.⁴⁷

Durch Bestrahlung von 1,3-Dithiol-2-on **30** in Ethylvinylether erhielt man 2-Ethoxy-2,3-dihydro-1,4-dithiin, dagegen wurde keine Reaktion mit Nickeltriacetyl oder Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) beobachtet.²⁷

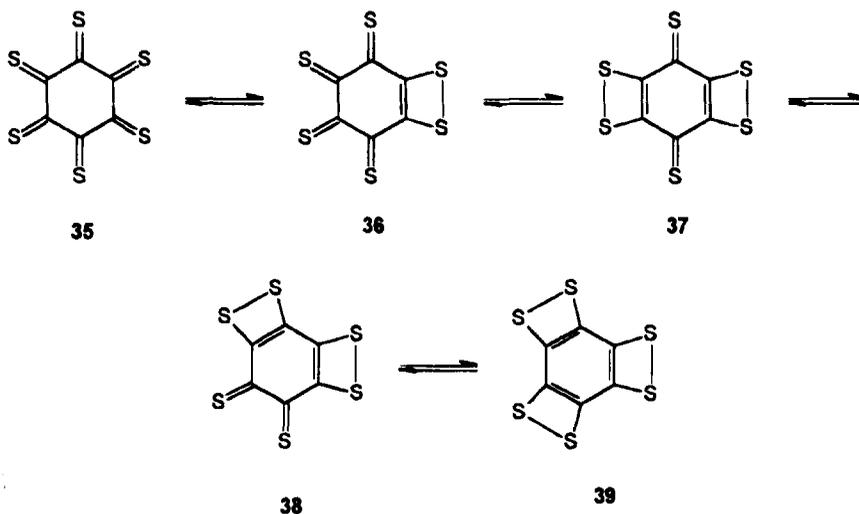
1,2-Diselenet **31** und 1,2-Thiaselenet **32** entstehen durch Gasphasenpyrolyse aus 1,3-Diselenol-2-on bzw. 1,3-Thiaselenol-2-on.⁵⁵ **31** und **32** wurden durch Photoelektronen- und IR-Spektroskopie (in einer Argon-Matrix) nachgewiesen.



Das 3,4-Dimethyl-1,2-dithiet **33** konnte durch Gasphasen-Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden. Bei 700 °C zersetzt es sich zu 2-Butin **34** und S₂.³⁵

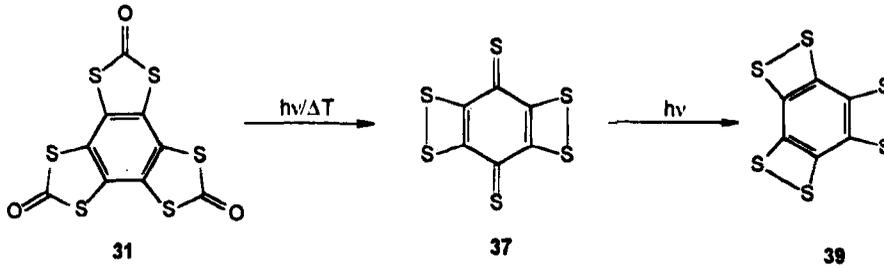


Kohlenmonosulfid (CS) ist im Gegensatz zum isoelektronischen Kohlenmonoxid (CO) eine extrem reaktive Verbindung,⁵⁶ die unter normalen Bedingungen zu einem braunen Festkörper polymerisiert. Oligomere können nicht isoliert, sondern nur spektroskopisch untersucht werden.⁵⁷⁻⁶⁰ Der Existenzbeweis für ein Hexamerer (C₆S₆) wurde 1989 durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie erbracht.⁶¹ Diese Methode läßt jedoch keine Rückschlüsse zugunsten einer der fünf möglichen Strukturen **35–39** zu.

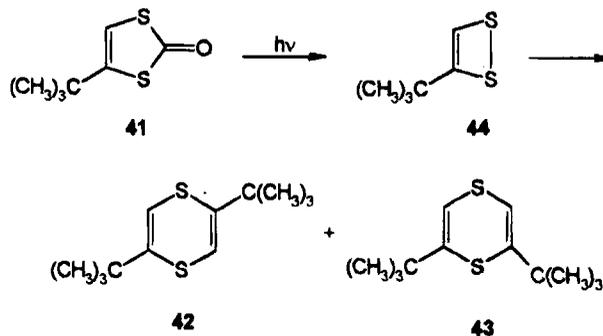


1990 konnte sowohl durch Photolyse in einer Argon-Matrix als auch durch Hochvakuum-Blitzpyrolyse mit anschließender Matrixisolierung der Produkte aus Benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*:5,6-*d''*]tri(1,3-dithiol-2-on) **40** synthetisiertes C₆S₆ IR-spektroskopisch untersucht werden.^{62,63} Durch Bestrahlung von **40** entsteht eine intensiv gelbe Verbindung. Durch Vergleich experimenteller und berechneter IR-Spektren wurde dieser Verbindung die *p*-chinoide Struktur **37** zugeordnet. Setzt man nach vollständigem Umsatz die Belichtung

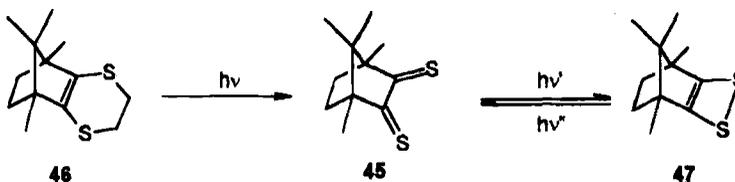
mit sichtbarem Licht ($\lambda_{\text{max.}} > 400 \text{ nm}$) fort, bildet sich eine neue farblose Substanz. Durch Wechsel zu einem Anregungslicht der Wellenlänge 254 nm lässt sich die Photoreaktion wieder umkehren. Der so entstandenen farblosen Verbindung konnte die Struktur **39** zugeordnet werden.



Die Photolyse von 4-*tert*-Butyl-1,3-dithiol-2-on **41** in Chloroform bei verschiedenen Temperaturen ergab die beiden isomeren 1,4-Dithiine **42** und **43**. Die Bildung des 1,2-Dithiols **44** konnte durch Photoelektronenspektroskopie und Abfangen mit DMAD und Nickeltetra-carbonyl nachgewiesen werden.²⁷

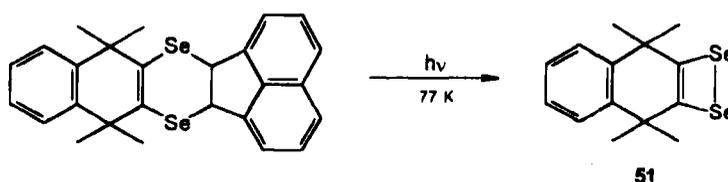
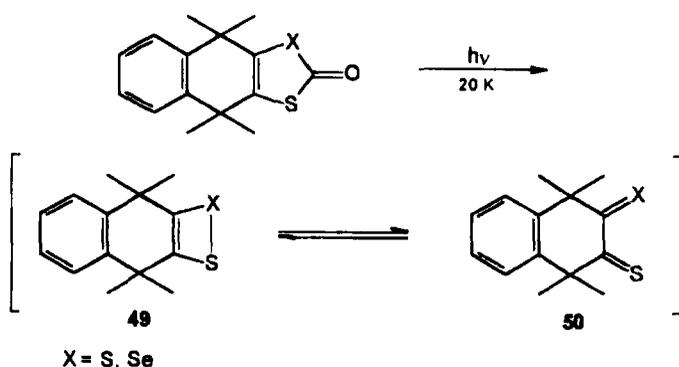


4-Methyldithiocampherchinon **45**, photoelektronisch (bei 77 K in Alkoholglas) nachgewiesen, entsteht als das Produkt der Photolyse des entsprechenden Dihydrodithiins **46**.²⁷ 4-Methyldithiocampherchinon **45** konnte durch Bestrahlung vollständig in das 1,2-Dithiet **47** umgewandelt werden.



Benzo-1,2-dithiet **1** und 4-Methylbenzo-1,2-dithiet **48** entstehen durch thermolytische Abspaltung von Kohlenmonoxid, Ethylen oder Schwefelmonoxid in der Gasphase. **1** und **48** wurden durch UV- und IR-Spektroskopie nachgewiesen.^{64,65}

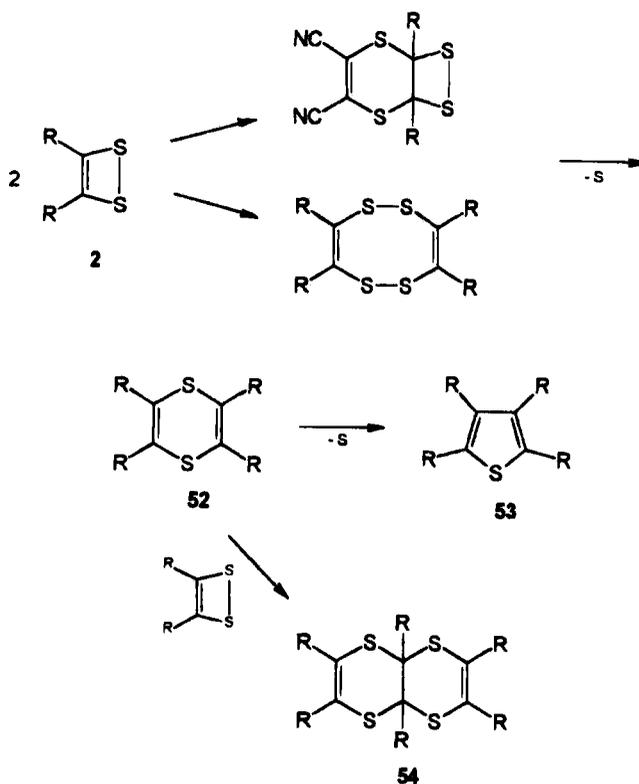
Die Verbindungen **49–51** wurden durch Photolyse in einer Tieftemperaturmatrix erhalten. **49–51** wurden elektronenspektroskopisch untersucht.⁶⁶ Bei der Dischwefel- und der Schwefel-selenverbindung entsteht ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren **49** und **50**, bei der Diselenverbindung wurde dagegen nur das 1,2-Diselenet **51** beobachtet.



4. REAKTIONEN VON DITHIETEN

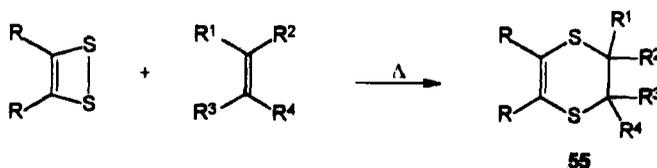
4.1. Oligomerisierung

Es gibt zwei Möglichkeiten zur Dimerisierung von 1,2-Dithieten. Entweder wird die Schwefel-Schwefelbindung gespalten, wie bei der Behandlung von 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet **2** mit einer schwachen Base wie Triethylamin,²² oder das Dithiet reagiert als Dienophil in einer Cycloaddition. Unter Abspaltung von Schwefel bildet sich dann ein 1,4-Dithiin **52** ($R = CF_3$,²² CN ,²⁸⁻³⁰ Ph ³⁴) und unter Umständen ein Thiophen **53** ($R = CF_3$ ²²). Beim unsymmetrischen 3-*tert*-Butyl-1,2-dithiet entsteht nur ein 1,4-Dithiin und zwar werden beide 1,4-Dithiinisomere gebildet.²⁷ Das 1,4-Dithiin **52** kann mit einem weiteren Molekül Dithiet zum Bicyclus **54** ($R = CF_3$ ²²) reagieren.



4.2. Reaktionen mit Mehrfachbindungen

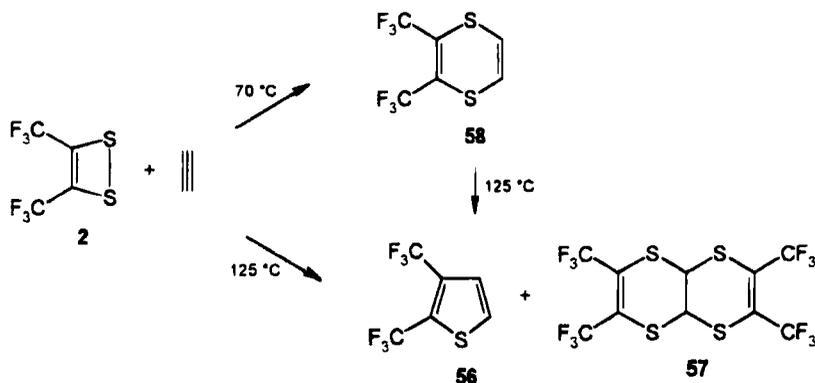
4.2.1. *Reaktionen mit C=C-Doppelbindungen.* 1,2-Dithiete reagieren glatt mit Olefinen unter Bildung von 1,4-Dithiinen **55**.^{22,27-29,67}



Sterische Hinderung hat einen geringeren Einfluß auf die Reaktionsausbeuten als die Elektronendichte in der olefinischen Doppelbindung.

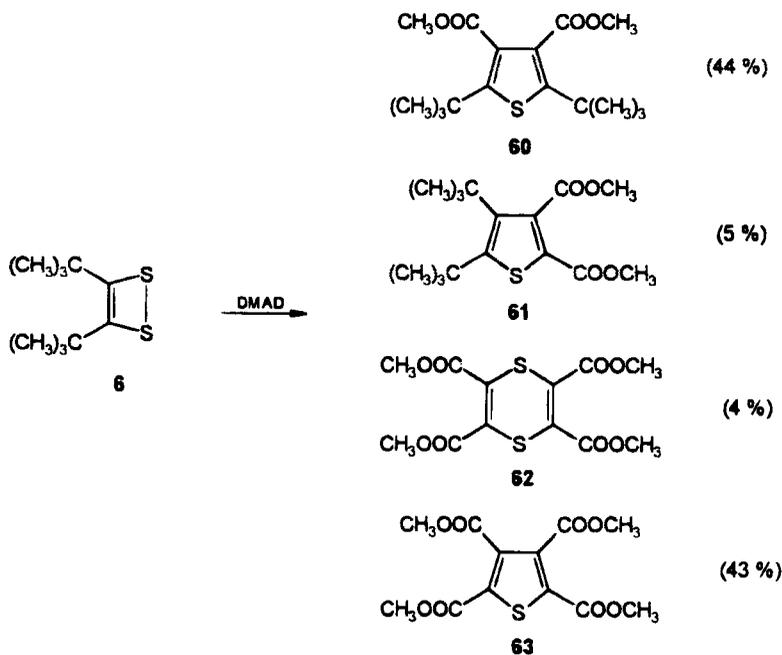
4.2.2. *Reaktionen mit C≡C-Dreifachbindungen.* Wie gut 1,2-Dithiete mit C≡C-Dreifachbindungen reagieren, hängt von der Nucleophilie der Dreifachbindungen ab. Die Produkte variieren mit der Temperatur und den Substituenten an der Dreifachbindung. Acetylen reagiert glatt mit 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet **2** bei 125 °C unter Bildung von 2,3-Bis(trifluormethyl)thiophen **56** sowie von **57**.⁶⁷ Bei 70 °C ist die Reaktion erheblich

langsamer und es entsteht 2,3-Bis(trifluormethyl)-1,4-dithiin **58**. Dieses ist bei höheren Temperaturen instabil und eliminiert Schwefel oder addiert ein zweites Molekül Dithiet an die Doppelbindung, die Wasserstoff trägt.

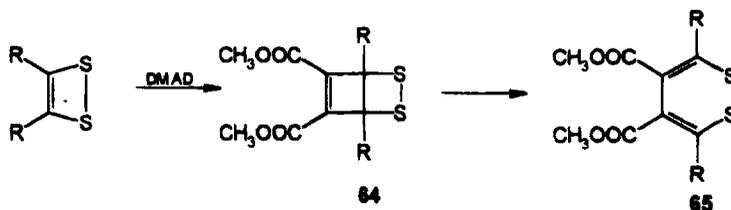


Durch Anwesenheit von zwei Alkylgruppen wird eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung gegenüber einem Angriff des Dithiets reaktiver als die des Acetylens. Die Reaktion mit 3-Hexin verläuft bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und das einzige Produkt ist das entsprechende 1,4-Dithiin.⁶⁷ Andererseits verläuft die Reaktion mit DMAD **59** erst bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ und ergibt als einziges Produkt das entsprechende 1,4-Dithiin. Bei längerem Erwärmen wird Schwefel eliminiert und man erhält ein Thiophen.

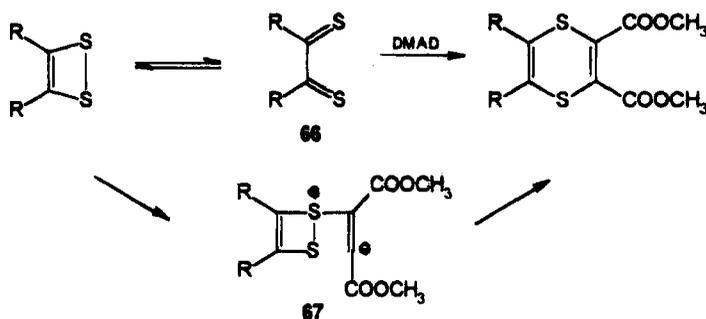
Nakayama et al. haben die Reaktion zwischen 3,4-Di-*tert*-butyl-1,2-dithiet **6** und DMAD **59** untersucht. Sie fanden die vier Produkte **60–63**.⁶⁸



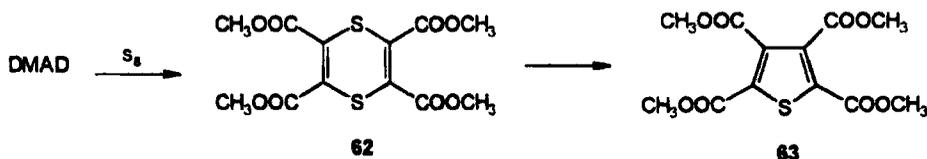
Als Vorschläge zum Mechanismus geben sie folgendes an. Das 2,5-Di-*tert*-butyl-thiophen-derivat **60** wird durch eine [2 + 2]-Cycloaddition von DMAD an die Doppelbindung des Dithiets gebildet. Das zuerst entstehende **64** unterliegt einer Ringöffnung zum 1,2-Dithiin **65**, das dann Schwefel extrudiert.



Zur Bildung des 2,3-Di-*tert*-butylthiophen-derivats **61** haben Nakayama et al. zwei Vorschläge. Entweder eine [2 + 4]-Cycloaddition mit dem α -Dithiontautomeren **66** und anschließende Schwefelelimination oder elektrophile Addition von DMAD an den Schwefel des Dithiets und nachfolgendem Kollaps des so gebildeten Betains **67**.



Die letzten beiden Produkte **62** und **63** lassen sich durch Reaktion von DMAD mit dem in den anderen Reaktionen gebildeten Schwefel einfach erklären. Es ist bekannt, daß DMAD mit elementarem Schwefel reagiert und das Thiophen **63** bildet. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über das 1,4-Dithiin **62** als Zwischenstufe.

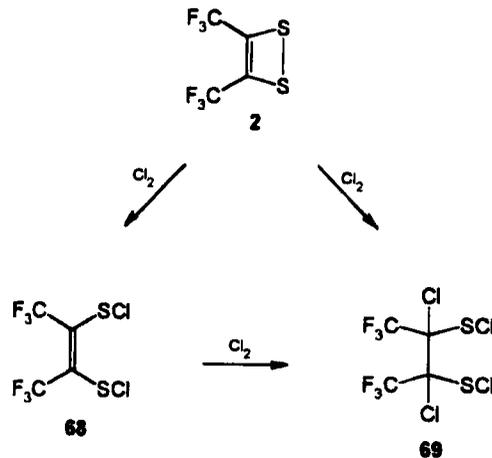


Dagegen reagierte 3,4-Bis(*tert*-butyl)-1,2,-dithiet **6** nicht mit Benzyn oder Phenylvinylsulfoxid.

4.3. Reaktionen mit Chlor

Oxidative Spaltung von 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet **2** mit einer äquimolaren Menge Chlor bei -78°C ergibt 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten-2,3-disulfonyldichlorid **68**. Bei

Temperaturen um -40 bis -50 °C und einem geringen Chlortüberschuß entsteht durch Addition von Cl_2 an die Doppelbindung und Chlorolyse der S-S-Bindung 2,3-Dichlor-1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan-2,3-disulfonyldichlorid **69**.⁶⁹

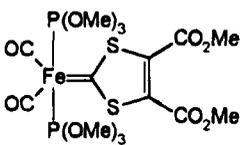
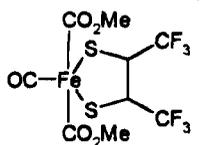
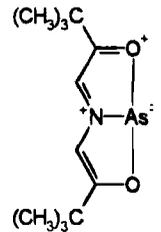
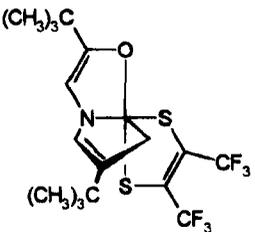


4.4. Reaktionen mit Metallkomplexen

1,2-Dithiete reagieren mit Metallcarbonylen $\text{M}(\text{CO})_{2n}$ wie z.B. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu Metallkomplexen wie $\text{M}\{\text{C}_2\text{S}_2(\text{CF}_3)_2\}_n$.^{27,34,70,71}

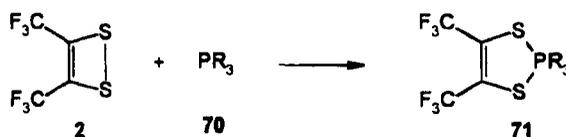
Außerdem wurden zahlreiche Untersuchungen mit 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet 2 als Ligand durchgeführt. **2** reagiert mit Metallkomplexen wie

Metallkomplex	Produkt	Lit.
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\{\text{Fe}[(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2]_2\}_2$	72
$\text{Fe}(\text{CO})_9$	$\{\text{Fe}[(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2](\text{CO})_3\}$	73, 74
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Fe}_2[(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2](\text{CO})_6$	75
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\{\text{Co}[(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2](\text{CO})_3\}$	76
UCl_4	$\{\text{U}_2\text{Cl}_4[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]\}_n$	77
UI_4	$\{\text{U}_3\text{F}_3\text{I}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]\}_n$	77

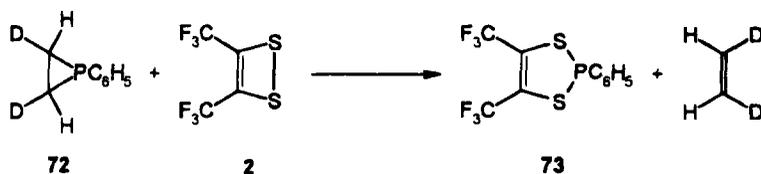
$\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO}_3)\text{NO}]_2$	$\text{Fe}[\text{C}_2\text{S}_2(\text{CF}_3)_2]\text{NO}$	78
IX (X = Cl, Br oder I)	$\text{I}[(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2]\text{X}$	79
CpIn	$\text{CpIn}[\text{C}_2\text{S}_2(\text{CF}_3)_2]$	80
$[\text{Fe}(\text{XR})(\text{CO})_3]_2$ (XR = SR, SeR)	$[\text{Fe}_2(\text{XR})_3(\text{CO})_6]^+(\{\text{Fe}[(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2]_2\}_2)^-$	81-83
$[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\mu\text{-S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]\text{MoCp}$	84
		85
		86
$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{H}_2\text{S}$	$\text{Fe}[\text{C}_2\text{S}_2(\text{CF}_3)_2]_4\text{S}_6\text{H}_2$	87

4.5. Reaktionen mit Phosphorverbindungen

3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet **2** reagiert mit trivalenten Phosphor(III)verbindungen **70** zu Phosphoranen **71**, die einen S-P-S-haltigen Fünfring mit zwei an das Phosphoratom gebundenen Schwefelatomen aufweisen.⁸⁸⁻⁹⁷



Die Reaktion von **2** mit *P*-Phenylphosphiran **72** ergibt jedoch Phosphin **73** und Ethylen.⁹⁸



LITERATURVERZEICHNIS

1. W. Thiel und R. Mayer, *Sulfur Rep.* **8**, 1 (1988).
2. P. Jeroschewski und P. Hansen, *Sulfur Rep.* **7**, 1 (1986).
3. G. Adiwidjaja, H. Günther und J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.*, 1116 (1983).
4. W. Küsters und P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2383 (1973).
5. J. Fabian und P. Birner, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **53**, 2096 (1988).
6. D. Buddensick, B. Köpke und J. Voß, *Chem. Ber.* **120**, 575 (1987).
7. H. Bock, P. Rittmeyer und U. Stein, *Chem. Ber.* **119**, 3766 (1986).
8. G. Russell, R. Tanikaga und E. R. Talaty, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6125 (1972).
9. Z. Chen, H. Ge, G. A. Russell und W. C. Law, *Phosphorus Sulfur* **35**, 121 (1988).
10. H. Bock, P. Rittmeyer, A. Krebs, K. Schütz, J. Voß und B. Köpke, *Phosphorus Sulfur* **19**, 131 (1984).
11. G. A. Russell, W. C. Law und M. Zaleta, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4175 (1985).
12. G. A. Russell und W. C. Law, *Heterocycles* **24**, 321 (1986).
13. P. C. Guha und M. N. Chakladar, *Quart. J. Indian Chem. Soc.* **2**, 318 (1925).
14. L. Field, W. D. Stephens und E. L. Lippert, *J. Org. Chem.* **26**, 4782 (1961).
15. S. K. Mitra, *J. Indian Chem. Soc.* **15**, 58 (1938).
16. G. N. Schrauzer und H. W. Fink, *Angew. Chem.* **76**, 143 (1964).
17. R. Mayer und M. Nitzschke, *Chem. Ber.* **96**, 2539 (1963).
18. C. G. Krespan, B. C. McKusick und T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1515 (1960).
19. J. L. Hencher, Q. Shen und D. G. Tuck, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 899 (1976).
20. W. Jiang-qi, M. Mohraz, E. Heilbronner, A. Krebs, K. Schütz, J. Voß und B. Köpke, *Helv. Chim. Acta* **66**, 801 (1983).
21. A. Davison und E. T. Shawl, *Inorg. Chem.* **9**, 1820 (1970).
22. C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3434 (1961).
23. A. Krebs, H. Golberg, V. Hopfner, J. Kimling und J. Odenthal, *Heterocycles* **12**, 1153 (1979).
24. K. C. Nicolaou, S. DeFrees, C.-K. Hwang, und N. A. Stylianides, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4868 (1988).
25. K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, S. DeFrees, N. A. Stylianides, P. J. Carroll und J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3029 (1990).
26. B. Köpke und J. Voß, *J. Chem. Res. (S)*, 314 (1982).
27. N. Jacobsen, P. de Mayo und A. C. Weedon, *Nouv. J. Chim.* **2**, 331 (1978).
28. H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4772 (1962).
29. H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4782 (1962).
30. H. E. Simmons, R. D. Vest, D. C. Blomstrom, J. R. Roland und T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4746 (1962).
31. R. B. Boar, D. W. Hawkins, J. F. McGhie, S. C. Misra, D. R. H. Barton, M. F. C. Ladd und D. C. Povey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 756 (1975).
32. R. B. Boar, D. W. Hawkins, J. F. McGhie und D. R. H. Barton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 515 (1977).
33. K. Schütz, *Dissertation*, Univ. Hamburg 1983.
34. W. Küsters und P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3502 (1974).
35. M. Torres, A. Clement, O. P. Strausz, A. C. Weedon und P. de Mayo, *Nouv. J. Chim.* **6**, 401 (1982).
36. T.-K. Ha, M. T. Ngyuyen und L. Vanquickenborn, *Z. Naturforsch.* **37A**, 125 (1982).
37. G. Calzaferri und R. J. Gleiter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 559 (1975).
38. J. Fabian, R. Mayer, P. Čársky und R. Zahradnik, *Z. Chem.* **25**, 50 (1985).
39. J. D. Goddard, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **149**, 39 (1987).
40. A. Toro-Labbe, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **207**, 247 (1990).
41. X. Luo, G. A. Arteca und P. G. Mezey, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **25**, 335 (1991).
42. R. Janoschek, B. A. Hess Jr. und J. Fabian, *Z. Chem.* **30**, 176 (1990).
43. H. Yu, W.-T. Chan und J. D. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7529 (1990).
44. V. Jonas und G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 175 (1991).
45. R. Cimiriaglia, J. Fabian und B. A. Hess Jr., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **230**, 287 (1991).
46. F. Diehl, H. Meyer und A. Schweig, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7651 (1989).
47. M. Rodler und A. Bauder, *Chem. Phys. Lett.* **114**, 575 (1985).
48. M. H. Palmer, *Z. Naturforsch.* **47A**, 203 (1992).
49. J. D. Goddard, *J. Comput. Chem.* **8**, 389 (1987).
50. J. Fabian, *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden* **34**, 36 (1985); *Chem. Abstr.* **105**, 41972y (1986).
51. a) G. Bergson, *Arkiv Kemi* **19**, 181 (1962); b) G. Bergson, *Arkiv Kemi* **19**, 265 (1962).
52. R. C. Haddon, S. R. Wasserman, F. Wudl und G. R. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6687 (1980).

53. F. Bourdon, J.-L. Ripoll und Y. Vallée, *J. Org. Chem.* **55**, 2596 (1990).
54. R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke und J. Köster, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4519 (1983).
55. F. Diehl und A. Schweig, *Angew. Chem.* **99**, 348 (1987).
56. E. K. Moltzen, K. J. Klabunde und A. Senning, *Chem. Rev.* **88**, 391 (1988).
57. D. Sülzle und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **100**, 1384 (1988).
58. G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Schrot und R. Janoschek *Angew. Chem.* **102**, 1475 (1990).
59. C. Wentrup, P. Kambouris, R. A. Evans, D. Owen, G. Macfarlane, J. Chucho, J. C. Pommelet, A. B. Cheikh, M. Plisnier und R. Fammang, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3130 (1991).
60. R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 180 (1968).
61. D. Sülzle, N. Beye, E. Fanghänel und H. Schwarz, *Chem. Ber.* **122**, 2411 (1989).
62. G. Frenking, *Angew. Chem.* **102**, 1516 (1990).
63. G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, G. Frenking und V. Jonas, *Chem. Ber.* **125**, 265 (1992).
64. H. Bock und P. Rittmeyer, *Phosphorus Sulfur* **35**, 291 (1988).
65. M. Breitenstein, R. Schultz und A. Schweig, *J. Org. Chem.* **47**, 1979 (1982).
66. N. Tokitoh, H. Ishizuka, A. Yabe und W. Ando, *Tetrahedron Lett.* **30**, 2955 (1989).
67. C. G. Krespan und B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3438 (1961).
68. J. Nakayama, K. S. Choi, A. Ishii und M. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1026 (1990).
69. S. R.-Andersen, H. Pritzkow und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **127**, 533 (1993).
70. R. B. King, *Inorg. Chem.* **2**, 1275 (1963).
71. A. Davidson und R. H. Holm, *Inorg. Synth.* **10**, 8 (1967).
72. A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm und A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2799 (1964).
73. J. Miller und A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **10**, 1410 (1971).
74. C. J. Jones, D. G. Orchard und J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1109 (1972).
75. R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1584 (1963).
76. R. B. King und T. F. Korenowski, *Chem. Commun.*, 771 (1966).
77. R. Gradl und N. Edelstein, *Lawrence Berkeley Lab. [Rep.] LBL, LBL-4000, Nucl. Chem., Annu. Rep.* **1974**, 344; *Chem. Abstr.* **85**, 153301d (1976).
78. R. B. King, *Inorg. Chem.* **2**, 641 (1963).
79. A. F. Berniaz, G. Hunter und D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. (A)*, 3254 (1971).
80. A. F. Berniaz und D. G. Tuck, *J. Organometal. Chem.* **51**, 113 (1973).
81. C. J. Jones, D. G. Orchard und J. A. McCleverty, *J. Organometal. Chem.* **26**, 19 (1971).
82. J. Schultz und R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **12**, 518 (1973).
83. C. J. Jones und J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 701 (1975).
84. K. Roesselet, K. E. Doan, S. D. Johnson, P. Nicholls, G. Miessler, R. Kroeker und S. H. Wheeler, *Organometallics* **6**, 480 (1987).
85. A. J. Carthy, P. H. Dixneuf, A. Gorgues, F. Hartstock, H. Le Bozec und N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **20**, 3929 (1981).
86. S. A. Culley und A. J. Arduengo, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1089 (1985).
87. K. A. Rubinson und G. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8375 (1972).
88. D. B. Denney, D. Z. Denney und L. Liu, *Phosphorus Sulfur* **22**, 71 (1985).
89. N. J. De'Ath und D. B. Denney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 395 (1972).
90. L. Chang, D. Z. Denney, D. B. Denney und Y. F. Hsu, *Phosphorus* **4**, 265 (1974).
91. L. Liu, *Huaxue Xuebao* **42**, 340 (1984); *Chem. Abstr.* **101**, 72837e (1984).
92. L. Liu, *Huaxue Xuebao* **42**, 1204 (1984); *Chem. Abstr.* **102**, 113612u (1985).
93. B. S. Campbell, N. J. De'Ath, D. B. Denney, D. Z. Denney, I. S. Kipnis und T. B. Min, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2924 (1976).
94. D. B. Denney und L. S. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 317 (1974).
95. a) B. C. Burros, Dissertation, Rutgers State University, 19976, *Diss. Abstr. Int. B* **37**, 2851 (1976); *Chem. Abstr.* **86**, 121451g (1977); b) N. P. L'vov, N. A. Kil'dibekov, E. A. Mironov, I. V. Moskaleva, M. E. Vol'pin und V. L. Kretovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **272**, 1264 (1983); *Chem. Abstr.* **100**, 98910c (1984).
96. D. B. Denney, D. Z. Denney, P. J. Hammond, C. Huang und K.-S. Tseng, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5073 (1980).
97. B. C. Burros, N. J. De'Ath, D. B. Denney, D. Z. Denney und I. J. Kipnis, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7300 (1978).
98. S. A. Bone, S. Trippett und P. J. Whittle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 80 (1977).