

This article was downloaded by:
On: 30 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



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

1.3-DITHIOL-2-THON-4.5-DITHIOLAT AUS SCHWEFELKOHLENSTOFF UND ALKALIMETALL

Günter Steimecke^a; Hans-Joachim Sieler^a; Reinhard Kirmse^a; Eberhard Hoyer^a

^a Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, German Democratic Republic

To cite this Article Steimecke, Günter , Sieler, Hans-Joachim , Kirmse, Reinhard and Hoyer, Eberhard(1978) '1.3-DITHIOL-2-THON-4.5-DITHIOLAT AUS SCHWEFELKOHLENSTOFF UND ALKALIMETALL', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 7: 1, 49 — 55

To link to this Article: DOI: [10.1080/03086647808069922](https://doi.org/10.1080/03086647808069922)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069922>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

1.3-DITHIOL-2-THION-4.5-DITHIOLAT AUS SCHWEFELKOHLENSTOFF UND ALKALIMETALL

GÜNTHER STEIMECKE, HANS-JOACHIM SIELER, REINHARD KIRMSE und EBERHARD HOYER

*Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, GDR-701 Leipzig, Liebigstr. 18,
German Democratic Republic*

(Received July 24, 1978)

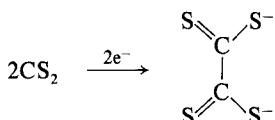
Die Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit Natrium oder Kalium führt zur Bildung äquimolarer Mengen von 1.3-Dithiol-2-thion-4.5-dithiolat (**1**) und Trithiocarbonat. Durch Zugabe von ZnCl₂ und NEt₄Br lässt sich (**1**) stabilisieren. Der entstehende Zink-Komplex ermöglicht die Herstellung von 4.5-Bis(benzoylthio)-1.3-dithiol-2-thion (**10**), woraus durch Umsetzung mit Basen (**1**) in quantitativer Ausbeute wieder entsteht. Die Alkylierung von (**1**) führt zu 4.5-Bis(alkylthio)-1.3-dithiol-2-thionen. (**1**) ist ein neuer, schwefelreicher 1.2-Dithiolat-Ligand. Die Kristallstruktur des Bis-Chelates von (**1**) mit Ni(II) als (n-Bu₄N)₂-Salz bestätigt die für (**1**) angenommene Struktur.

The reaction of carbon disulfide with sodium or potassium in dimethyl formamide yields 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (**1**) and trithiocarbonate in equimolar amounts. (**1**) was stabilized by addition of ZnCl₂ and NEt₄Br. The resulting zinc complex enables the isolation of 4,5-bis(benzoylthio)-1,3-dithiole-2-thione (**10**). (**1**) can be recovered from (**10**) by bases with quantitative yield. (**1**) represents a new multi-sulfur 1,2-dithiolate ligand. The crystal and molecular structure of the bis-complex of (**1**) with Ni(II) ((n-Bu₄N)₂-salt) confirms the structure of (**1**).

EINLEITUNG

Zahlreiche Synthesen nutzen die Fähigkeit von Schwefelkohlenstoff zur Wechselwirkung mit Basen für die Herstellung von Dithiocarbamaten,¹ 1.1-Dithiolaten,² Trithionen,³ Isotrithionen⁴ und Maleonitril-dithiolate (mnt).⁵

Die Umsetzung von CS₂ mit Alkalimetallen ist vergleichsweise wenig untersucht.^{6–8} Die Reduktion von Schwefelkohlenstoff durch Alkalimetall erfolgte zunächst mit dem Ziel der Darstellung von Tetrathioxoalat, dessen Herstellung als Anion bisher nicht gelang und welches sich durch die reduktive Dimerisation von Schwefelkohlenstoff bilden sollte.⁹



Fetkenheuer, Fetkenheuer und Lecus⁶ verwenden dafür als Reduktionsmittel Natriumamalgam. Nach Alkylierung mit Methyliodid wurde angenommen, neben anderen Reduktionsprodukten isomere Tetra-thioxoalsäure-dimethylester isoliert zu haben.

Nach dem heutigen Erkenntnisstand^{7,8} handelte es sich bei dem Hauptprodukt der Methylierung um

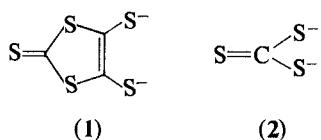
4.5-Bis(methylthio)-1.3-dithiol-2-thion, das eine mit Tetrathioxoalsäure-dimethylester sehr ähnliche Elementarzusammensetzung aufweist. Wie wir fanden, lässt sich die Oxalsäure-Synthese von Drechsel und Kolbe,⁹ durch Reaktion eines trockenen Kohlendioxyd-Stromes mit geschmolzenem Natrium nicht auf den Schwefelkohlenstoff übertragen. Beim Versuch, geschmolzenes Natrium einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff bei 120–140°C auszusetzen, verbrennt das Metall sehr heftig, auch dann, wenn man mit Gemischen von Stickstoff und gasförmigem Schwefelkohlenstoff arbeitet. Mit flüssigem Schwefelkohlenstoff reagieren festes Natrium, Kalium oder Lithium nicht. Selbst nach Erwärmen der Suspensionen dieser Alkalimetalle unter Rückfluss erfolgt nach 5 h lediglich eine geringe Reaktion an der Oberfläche.

Läßt man dagegen in eine derartige Suspension von Alkalimetall in Schwefelkohlenstoff langsam Dimethylformamid einlaufen, erfolgt eine stark exotherme Reaktion, wobei die Reaktionslösung rasch intensiv rot wird. Das Alkalimetall löst sich langsam auf. Ähnlich wirkt auch Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPT). Für die Umsetzung von Lithium eignen sich ferner Dioxan, Diethylenglycoldimethyl-

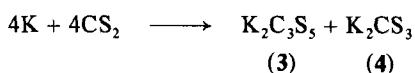
ether und Tetrahydrofuran. Die erforderlichen Reaktionszeiten sind jedoch wegen der geringen Reaktionsfähigkeit von Lithium in diesen Lösungsmitteln wesentlich größer.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Reaktion von überschüssigem Schwefelkohlenstoff mit Alkalimetall in Gegenwart von Dimethylformamid führt zu den betreffenden Alkalisalzen von 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (**1**) (Isothriethion-dithiolat) und Trithiocarbonat (**2**).

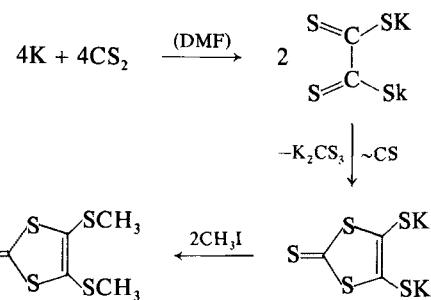


(1) und (2) entstehen in etwa äquimolarer Menge. Der Bruttoumsatz z.B. mit Kalium ergibt sich gemäß



Die Trennung der Dithiolate (**3**) und (**4**) gelingt durch Einengen der Reaktionslösung bis zur Trockene und Extraktion der Kaliumsalze mit Methanol. Schwer lösliches Kaliumtrithiocarbonat bleibt zurück. Aus der methanolischen Lösung erhält man durch Versetzen mit Benzol und Ether Dikalium-1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (**3**) in Form tiefdunkelroter, stark hydroskopischer Blättchen, die an der Luft rasch zerfallen.¹⁰ Das in polaren Lösungsmitteln intensiv rot, gut lösliche Reaktionsprodukt (**3**) zeigt bei Zugabe von überschüssigen Aceton eine charakteristische violette Solvatochromie: Die Absorptionsbande im sichtbaren Bereich einer frisch hergestellten methanolischen Lösung ist im Vergleich zu Aceton um 52 nm hypsochrom verschoben. (**3**) hat in Methanol folgende Absorptionsmaxima: 228 nm (4,5), 316 (3, 9), 458 (3, 5).

1.3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (**1**) ist aufgrund seines relativ hohen Schwefel-Anteils und seiner Struktur als Dianion leicht polarisierbar und stark nucleophil: So bildet in methanolischer Lösung das Dialkalalisalz von (**1**) bei der Alkylierung mit Methyl-iodid in hellgelben Nadeln kristallisierendes Bis-(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion (**5**), Schmp. 100–101°C (Ethanol), welches mit entsprechenden Reaktionsprodukten von (**6**) und (**8**) vermutlich identisch ist. Schema I. (**5**) erweist sich dünn-



SCHEMA I

schichtchromatographisch (Laufmittel: Benzol-Heptan-Aceton, 2:2:1) als einheitlich (R_f 0,87; silufol[®]). Das Massenspektrum zeigt Fragmentierungsprodukte, die für das 1,3-Dithiol sprechen: m/e 226 (M)⁺ 68%; 150 (M-CS₂)⁺ 21; 76 (CS₂)⁺ 25; 91 (SCSCH₃)⁺ 79; 44 (CS)⁺ 16; 135 (M-SCSCH₃)⁺ 100; 103 (SCCSCH₃)⁺ 38; 88 (C₂S₂)⁺ 47. Im insgesamt relativ bandenarmen ir-Spektrum (KBr) erscheint die (C=S)-Thiocarbonylschwingung aufgespalten, 1064 cm⁻¹ (s) und 1039 (m). Übereinstimmend mit¹¹ und¹² wird die (C=C)-Valenzschwingung im ir nicht beobachtet. Die (C-H)-Deformationsschwingung der (S-CH₃)-Gruppen erscheint bei 1475 cm⁻¹ (m) und 1421 (m).

Ein Vergleich der Elektronenspektren von 1,3-Dithiol-2-thion und 1,2-Dithiol-3-thion mit Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion (**5**) zeigt die Ähnlichkeit zwischen (**5**) und 1,3-Dithiol-2-thion, dem Grundkörper der Isotriithione. Im Bereich über 300 nm bewirken die beiden (S-CH₃)-Gruppen eine Rotverschiebung der Maxima. (**5**) ist ebenfalls solvatochrom. In Chloroform sind die Maxima 391 nm (3,97), 316 (3,46) und 276 (3,77) im Vergleich zu Cyclohexan um 8–11 nm bathochrom verschoben. Das ¹H-Spektrum (CDCl₃) besteht aus dem Singulett 2,39 ppm (S-CH₃).

Analog zur Umsetzung mit Methyliodid erfolgt auch Alkylierung mit anderen Alkylhalogeniden zu den gelben Bis(alkylthio)-1,3-dithiol-2-thionen. Aus Tabelle I sind die Eigenschaften einiger Vertreter zu entnehmen. Mit neutralisierter Chloressigsäure entsteht in wäßriger Lösung Bis(carboxymethylthio)-1,3-dithiol-2-thion (**8**), Schmp. 170–171°C, welches auf Zugabe von Mineralsäure kristallisiert. Die pK_s -Werte einer 10^{-3} molaren Lösung von (**8**) und einer Ionenstärke von 0,1 mol/l (KNO_3) wurde durch pH-Titration zu $pK_1 = 3,39 \pm 0,12$ und $pK_2 = 3,31 \pm 0,07$ ermittelt.

Die kristallinen Alkalalisalze von 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (**1**) sind nur wenig stabil. An der Luft und in Lösung zerfallen sie rasch, was ihre

TABELLE I
Bis(alkylthio)-1,3-dithiol-2-thione

R		Schmp./°C	$\nu(C=S)/cm^{-1}$	$^1H(CDCl_3)/ppm$
$-CH_3$	(5)	100–101 (Ethanol)	1039m, 1064s	2,39 S ($-CH_3$)
$-CH_2-Ph$	(6)	86 (Methanol)	1058s	7,14 M ($-Ph$); 3,85 S (CH_2)
$-CH_2-CH_2-$	(7)	122–123 (Ethanol)	1050m, 1068s	3,31 S ($-CH_2-CH_2-$)
$-CH_2-COOH$	(8)	171–173 (verd. NH_3/HCl)	1040sh, 1068s	3,84 S ($-CH_2-$); 5,68 breit (COOH); in $DMSO-D_6$

Handhabung erschwert. Aus diesem Grunde wurde (1) in eine stabile Lagerform überführt, aus der es sich rasch und quantitativ zurückgewinnen lässt. Bei 1,2-Dithiolat-Verbindungen hat sich dafür die Acylierung bewährt.¹³ Die direkte Umwandlung von (1) in eine Acyl-Verbindung gelang nicht. Durch Umsatz mit Zinkchlorid und Tetraethylammoniumbromid in wässriger bzw. methanolischer Lösung ist jedoch die Überführung von (1) in das luft- und hydrolysestabile dianionische Zinkchelat (9) möglich, welches bereits eine denkbare Lagerform für (1) darstellt. Mit Methyliodid wird daraus in Aceton glatt 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion (5) erhalten, Schema II. Das Zinkchelat (9) kann im Gegensatz zu den Alkalosalzen von 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (1) mit Säurehalogeniden in acetonischer Lösung acyliert werden. Das Zinkhalogenid wird dabei vom Chelat abgespalten.

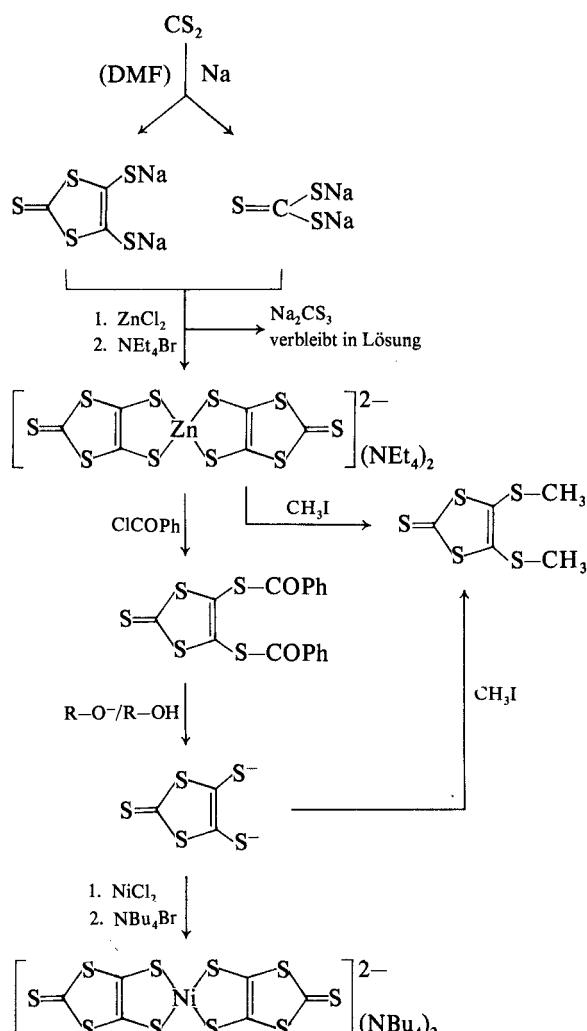
Bei der Benzoylierung des Zinkkomplexes (9) wird gelbes 4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-thion (10), Schmp. 144–146°C (Chloroform/Methanol), erhalten. (10) (dünnschichtchromatographisch einheitlich; R_F 0,68; silufol®; Laufmittel: Benzol–Heptan–Aceton, 2:2:1), zeigt im ^{13}C -Spektrum ($CDCl_3$) neben den C-Atomen beider Benzoylgruppen 2 Signale für das 1,3-Dithiol-2-thion (Intensitätsverhältnis 2:1), δ 205 ppm ($C=S$) und 181 ($C=C$). Im ir-Spektrum (KBr) ist die ($C=O$)-Valenzschwingung aufgespalten (1689 und 1673 cm^{-1}); 1065 ($C=S$). Übereinstimmend mit der Dimethylverbindung (5) wird die ($C=C$)-Valenzschwingung für (10) nicht beobachtet.

Im Massenspektrum erscheint das Molekülion m/e 406 2% zu Beginn eines Isotopenmusters, welches sich durch die Anwesenheit von 5 Schwefelatomen ergibt. Daneben werden Fragmentierungsprodukte beobachtet, die von abgespaltenen Benzoyl- (m/e 105, 100%) bzw. Phenylgruppen (m/e 77, 36%) herrühren. Das Elektronenspektrum 252 nm (4,4); 368 (4,3) mit je einer Schulter bei 374 (4,2) und 430 (3,0) steht in prinzipieller Übereinstimmung mit anderen dargestellten 1,3-Dithiol-2-thionen.

Durch Umsetzung mit Basen, wie Ammoniak,

NaOH oder Alkoholat-Lösungen wird (10) in Methanol bereits innerhalb weniger Minuten nahezu quantitativ in das intensiv rote 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (1) überführt. (1) kann auf diese Weise in situ ohne nennenswerte Beimengungen an Zerfallsprodukten hergestellt werden. Falls auf die Isolierung der Alkalosalze von (1) verzichtet wird, ist die Herstellung des roten, dianionischen Zinkchelates (9), siehe Schema II, auch auf direktem Wege aus dem Reaktionsprodukt Schwefelkohlenstoff-Alkalimetall–Dimethylformamid gegeben. Dabei erfolgt durch Behandeln mit Zink- und Tetraethylammoniumsalzen die Überführung in das relativ schwer lösliche Zinkchelat (9). Gleichzeitig entstandenes Trithiocarbonat verbleibt in Lösung. Analog zur Benzoylierung erfolgt auch die Acylierung mit anderen Acylhalogeniden: Mit Acetylchlorid wird 4,5-Bis(acetylthio)-1,3-dithiol-2-thion (11), Schmp. 73–74°C (Heptan), erhalten. ir-Spektrum: 1060 (s) und 1030 (sh) ($C=S$), 1726 (s) ($C=O$). Das 1H -Spektrum ($DMSO-D_6$) besteht aus dem Singulett 3,42 ppm. Massenspektrum (70 eV): m/e 282 (M^+) 4%; 240 ($M-CH_2CO$) $^+$ 6; 198 ($M-CH_2CO-CH_2CO$) $^+$ 8; 122 ($M-CH_2CO-CH_2CO-CS_2$) $^+$ 1; 88 (C_2S_2) $^+$ 5; 76 (CS_2) $^+$ 11; 43 (CH_3CO) $^+$ 100. Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 359 nm (4,0) 367 (3,85) sh, 428 (3,0).

Aus 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (1) und Nickelsalzen entsteht in Methanol oder Wasser das tiefgrüne, dianionische Nickelchelat (12), das auf Zugabe großer Kationen, wie Tetra-*n*-butylammonium, als komplexes Salz kristallisiert, Schmp. 197–199°C, und durch Lösen in Aceton und nach sukzessiver Isopropanol-Zugabe umkristallisiert werden kann. Die Elementaranalysen und die molaren Leitfähigkeiten, gemessen in Nitromethan bei 20°C und einer Konzentration von 10^{-3} mol/l, zeigen die Bildung des Bis-Chelates, Schema II. 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (1) (dmi-t, von Dimercapto-isotrithion) verhält sich gegenüber *d*-Metallen wie ein Dithiolen-Ligand.¹⁴ Es leitet sich strukturell ab von *cis*-Ethylen-bis-thiol, dem Stamm-Liganden der Dithiolen-Chelate.¹⁵



Die von dmi-t dargestellten Chelate sind bei gleicher Prinzipstruktur durch Existenz verschiedener Ladungsstufen charakterisiert, welche ineinander durch reversibile Einelektronenschritte überführt werden können. Durch Umsetzung einer acetonischen Lösung des Ni-Chelates (**12**), $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]$, mit Iod, gleichfalls in Aceton, erfolgt Oxidation zur Ladungsstufe -1 , was am Farbwechsel von grün nach oliv sichtbar wird. Beim Einengen der Lösung und Versetzen mit Methanol kristallisiert $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]$, (**13**), Schmp. $191\text{--}193^\circ\text{C}$, in langen, grün-schwarzen Nadeln. Das Halbstufenpotential für $[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]^- + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]^{2-}$ gemessen in Acetonitril (rotierende Pt-Elektrode, gegen S.C.E) beträgt $-0,19\text{ V}$ (**12**) ist im sauren Milieu bereits durch Luftsauerstoff

oxidierbar. Versetzt man eine Lösung von (**12**) in Aceton mit Essigsäure und leitet Luft durch die Reaktionslösung, so lässt sich nach Einengen (**13**) isolieren. Die stabile Nickel (III)-Verbindung (**13**) zeigt in Lösung im Gegensatz zur entsprechenden Nickel(II)-Verbindung (**12**) keine Solvatochromie. Die molare Leitfähigkeit von $72\text{ cm}^2\text{ ohm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ (in CH_3NO_2 , 20°C , Konzentration: 10^{-3} mol/l) ist typisch für einen 1:1-Elektrolyten. Versetzt man $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]$ (in Aceton) mit Alkoholat-Lösungen oder anderen Basen, entsteht spontan unter Reduktion die -2 -Stufe. Eine Reduktion, hervorgerufen durch Einwirkung von Basen, wird bei anderen Dithiolen-Chelaten gleichfalls beobachtet.¹⁶ Neben den Veränderungen der spektralen Eigenschaften besonders im nahen Infrarot ist die bei der Oxidation von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]$ entstehende Ni(III)-Verbindung (**13**) paramagnetisch: Die für (**13**) ermittelte paramagnetische Suszeptibilität von $1,90\text{ B.M.}$ kommt dem Spinwert für ein ungepaartes Elektron nahe (zur diamagnetischen Korrektur diente das isomorphe Gold-Chelat $(\text{NBu}_4)_2[\text{Au}(\text{dmi-t})_2]$).

$(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]$ besteht im festen Zustand im Gegensatz zur analogen Ni(III)-Verbindung von mnt (diamagnetisch, Paarbildung) offensichtlich aus monomeren Einheiten. (**13**) zeigt ein für Ni(III)-Verbindungen mit Ni-S₄-Koordination typisches epr-Spektrum ($g = 2,049$), das ebenfalls die Oxidation anzeigt.

Die Kristallstruktur von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]$ ist in Abbildung 1 dargestellt. Das $[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]^{2-}$ -Dianion besitzt eine nahezu planare Struktur. Zwischen der Ebene des Chelatringes mit den Atomen Ni, S(1), S(2), C(1), C(2) und den Ebenen beider 1,3-Dithiol-2-thion-Ringsysteme besteht der kleine Stufenwinkel $4,8^\circ$. Die (Ni-S)-Abstände ($220,4(6)$ und $219,0(6)$ pm) sind als gleich anzusehen. Diese sind deutlich länger als in vergleichbaren Ni-Chelaten anderer Dithiolen-Vertreter der Ladungsstufe -2 . Der (Ni-S)-Abstand in $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ beträgt $216,6(6)$ pm;¹⁷ für das mono-anionische Ni-Chelat $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ hat dieser den Wert $214,6(1)$ pm,¹⁸ oder auch in ungeladenen Spezies, wie in $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ ¹⁹ mit $210,1(2)$

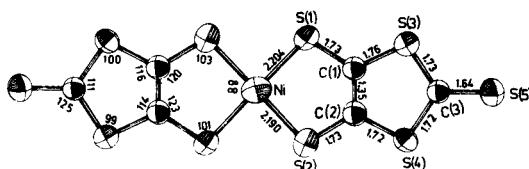
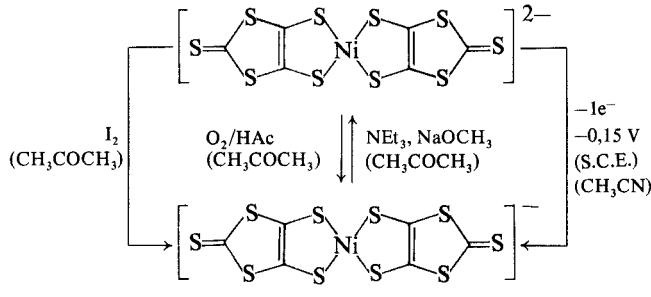


ABBILDUNG 1 Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]^{2-}$.



pm, ist der (Ni–S)-Abstand deutlich kürzer. (NBu_4I) $[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]$ besitzt den für Bis-Chelate von Dithiol-Liganden längsten (Ni–S)-Abstand. Die (C–S)-Bindungslänge mit 173(2) pm entspricht anderen Dithiolen-Chelaten und liegt im aromatischen Bereich, was für eine starke Delokalisierung der Elektronendichte spricht. Die (C=C)-Doppelbindung mit 135(2) pm kommt der olefinischen sehr nahe. Die Intra- und Interligand (S–S)-Abstände benachbarter Schwefelatome betragen durchweg etwa 300 pm. Der Atomabstand in der Thiocarbonylgruppe zeigt mit 164(2) pm Doppelbindungscharakter. Der kürzeste (Ni–Ni)-Abstand zweier Chelateinheiten beträgt 1207 pm. Die größte Annäherung erfolgt über die Tetra-*n*-butylammonium-Ionen.

Die Einelektronenoxidation des Ni-Komplexes (**12**) zur –1-Stufe ist ebenfalls präparativ elektrochemisch möglich. Eine 0,02 molare Lösung von (NBu_4I) $[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]$ in abs. Acetonitril (Leitsalz: 0,1 molare NaClO_4 -Lösung) lässt sich bei –0,15 V (gegen S.C.E.) bis zur Beendigung der Elektrodenreaktion elektrolysiert, wobei nach Einengen der Reaktionslösung bis zur Trockene und Umkristallisation (Aceton/Methanol) (**13**) erhalten wird, Schema III. Die Weiteroxidation der –1-Stufe (**13**) zur 0-Stufe ist durch Umsetzung mit einer Lösung von Brom in Acetonitril möglich. Die erhaltenen Reaktionsprodukte sind jedoch in den gebräch-

lichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und gestatten keinerlei Reinigungsoperationen. Das bei 0°C hergestellte dunkle Reaktionsprodukt löst sich langsam in basischen Lösungsmitteln, wobei Reduktion einsetzt. Durch Behandeln mit NBu_4Br ist (**12**) isolierbar.

Die ir-Spektren sowohl der Chelate als auch organischer Abkömmlinge von (**1**) sind wegen der geringen Anzahl der Banden übersichtlich. Vergleicht man das ir-Spektrum von (**5**) mit (NBu_4I) $[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]$ so ist die (C=C)-Valenzschwingung 1440 cm^{-1} (s) aktiviert. Diese für Chelate vom Dithiolentyp charakteristische Schwingung¹⁴ reagiert sehr empfindlich auf Veränderungen im Oxidationszustand der Chelate. So ist mit zunehmendem Oxidationsgrad der Ni-Chelate $[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]^{2-, 1-, 0}$ eine Verschiebung zu niederen Wellenzahlen für die (C=C)-Doppelbindung zu verzeichnen, womit eine weitgehende Beteiligung der Liganden am Redoxgeschehen sichtbar wird, siehe Tabelle II.²⁰

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Elementaranalysen der Substanzen entsprechen in Rahmen der Fehlergrenzen den berechneten Werten.

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden nach der Methode von Gouy gemessen.

Die Aufnahmen der ir-Spektren (KBr) und der Elektronenspektren erfolgten an den Geräten Specord 75-ir bzw. Specord UV-VIS, VEB Carl Zeiss, Jena, und Cary 17.

TABELLE II
Ir-Spektren der Ni-Chelate $[\text{Ni}(\text{dmi-t})_2]^{2-, 1-, 0}$ mit näherungsweiser Zuordnung der Banden
(in cm^{-1}) und Intensitäten^a

Verbindung	Ladungsstufe	(C=C)	(C=S)	(C–S)	(M–S)
12	–2	1440s	1034s 1065s	885m 917m	311m 472m
13	–1	1353s	1030m 1063s	902m	317s 498m
14	0	1260s	1064s 1088m	890m	328m 485m

^a s (stark); m (mittel); CsI.

Die Massenspektren (70 eV) wurden an CH 6, Varian GmbH, Bremen, aufgenommen. Die Aufnahme der ¹H-Spektren und des ¹³C-Spektrums erfolgten an BS 487C, 80 MHz, Tesla, Brno, bzw. HFX 90, Bruker, Karlsruhe (Standort Sektion Physik).

Das Halbstufenpotential wurde am Polarographen PO 4 und der pK-Wert an der automatischen Titrierausrüstung TTT 2, SBR 3, ABU 13, TTA 3, beide Geräte RADIOMETER A/S, Kopenhagen, ermittelt.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte am Boetius-Heiztisch; die Werte sind korrigiert.

Dikalium-1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (3)

200 ml Dimethylformamid werden im Verlaufe von 30 min in eine unter Rückfluß kochende Mischung von 40 g Kalium (1 mol) in 180 ml Schwefelkohlenstoff gegeben. Die Reaktionsmischung wird dann 2 h unter Rückfluß gehalten. Die entstehende tiefdunkelrote Lösung wird am Vakuumrotationsverdampfer (Badtemperatur maximal 40°C) zur Trockene eingeengt und der zurückbleibende Salzkuchen mit 600 ml abs. Methanol behandelt. Nach dem Filtrieren engt man das Filtrat auf etwa 150 ml Lösung ein und kristallisiert das Dikalium-1,3-dithiol-4,5-dithiolat durch sukzessive Zugabe von Benzol und Ether. Durch Lösen in Isopropanol und Behandeln mit Benzol kann (3) umkristallisiert werden (Kühlschrank). Rot-schwarze Kristalle, die besonders an feuchter Luft rasch zerfallen. 70% Ausbeute.

Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thione (5)

Aus Schwefelkohlenstoff und Natrium 23 g Natrium (1 mol) werden analog zu (3) mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von DMF umgesetzt. Nach dem Filtern der methanolischen Lösung wird das Filtrat bei 10°C im Verlaufe von 30 min mit 142 g Methyljodid (1 mol) umgesetzt, wobei das Reaktionsprodukt teilweise bereits auszukristallisieren beginnt, was durch Kühlen mit einer Kältemischung (Eis-Kochsalz) vervollständigt werden kann. Nach Umkristallisation (Ethanol) gelbe Nadeln, Schmp. 100–101°C, 70% Ausbeute.

Aus 4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-thion 406 mg 4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-thion (1 mmol) werden mit 3 ml einer methanolischen, 2-molaren Natriummethylat-Lösung versetzt und 10 min bei 20°C gerührt. Man stumpft mit 0,5 g Ammoniumacetat ab und behandelt mit 20 ml Methanol. In diese Lösung tropft man 1 ml Methyljodid, wobei man 160 mg (72%) (5) erhält.

Aus Bis(tetraethylammonium)-bis-(1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiolato)-zinkat In eine filtrierte Lösung von 7,174 g Bis(tetraethylammonium)-bis-(1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiolato)-zinkat (0,01 mol) in 50 ml Aceton werden 6 g CH₃I gegeben und die Lösung 30 min stehen gelassen. Man saugt ab und kristallisiert die abgeschiedenen Kristalle aus 100 ml Ethanol um. 80% Ausbeute.

4,5-Bis(benzylthio)-1,3-dithiol-2-thion (6)

Analog zu (5) aus 812 mg 10,7 ml 2-molarer methanolischer Natriummethylat-Lösung, 1 g Ammoniumacetat in 20 ml Methanol und 2 ml Benzylchlorid in 35 ml Methanol. Gelbe Kristalle, Schmp. 86°C (Methanol).⁷

Elektronenspektrum: 272 nm (3,7), 333 (3,15) sh, 379 (3,7), (Chloroform).

Dc: *R*_F 0,85, silufol®, Laufmittel: Benzol–Heptan–Aceton (2:2:1).

Ir-Spektrum (KBr): 462m, 480w, 528w, 576w, 660w, 7709s (–Ph), 729w, 742m (Ph–), 778m (Ph–), 910m (C–S), 1042s (C=S), 1058s (C=S), 1080sh, 1210w, 1246w, 1323w, 1454m (C–H), 1497m (C–H) 2860w (C–H), 2920m (C–H), 3030w (Ar–H).

4,5(Ethylendithio)-1,3-dithiol-2-thion (7)

Analog zu (5) aus 812 mg (10), 6 ml 2-molarer methanolischer Natriummethylat-Lösung, 1 g Ammoniumacetat in 20 ml Methanol, 370 mg Dibromethan (2 mmol) in 5 ml Methanol und 3-stündigem Stehen. Gelbe Kristalle, Schmp. 122–123°C (Ethanol).

Elektronenspektrum (CHCl₃): 279 nm (3,9), 325 sh (3,4), 402 (4,0).

Dc: *R*_F 0,59, silufol®, Laufmittel: Benzol–Heptan–Aceton (2:2:1).

Ir-Spektrum (KBr): 879s (C–S), 930w (C–S), 1022w, 1050m (C=S), 1068s (C=S), 1132w, 1260w, 1288w, 1390w, 1409w, 1484m (C–H), 2925w (C–H), 2955w (C–H).

4,5-Bis(carboxymethylthio)-1,3-dithiol-2-thion (8)

1,435 g (9) (2 mmol) in 30 ml Aceton werden unter Röhren mit einer Mischung von 2,1 g Chloressigsäure (15 mmol), 0,6 g NaOH (15 mmol) und 15 ml Wasser versetzt und solange unter Rückfluß erwärmt, bis die rote Farbe des Zn-Chelates verschwunden ist (10–20 min.). Nach Verdampfen des Acetons im Vakuum werden in der Kälte 50 ml halbkonz. Salzsäure hinzugegeben und gekühlt. Nach Umkristallisation, durch Lösen in wenig verdünntem Ammoniak und Fällen mit halbkonz. Salzsäure wird (8) erhalten. Gelbe Kristalle, Schmp. 171–173°C, 70% Ausbeute.

Elektronenspektrum (CH₃OH): 205 nm (4,0), 228 (3,7) sh, 268 (3,6), 324 (3,7) sh, 372 (4,0).

Ir-Spektrum (KBr): 885s (C–S), 900s (C–S), 1040sh (C=S), 1068s (C=S), 1205s, 1308s (C–O), 1380m (C–H), 1420m (C–H), 1470w (C–H), 1700s (C=O), 2898w (C–H), 3400 breit (O–H).

Bis(tetraethylammonium)-bis-(1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiolato)-zinkat (9)

40 g Kalium oder 23 g Natrium (1 mol), 200 ml Dimethylformamid und 180 ml Schwefelkohlenstoff werden analog zu (3) umgesetzt. Nach dem Einengen des Reaktionsgemisches bis zur Trockene wird der entstehende Salzkuchen mit 600 ml Methanol und 300 ml Wasser behandelt und die entstehende Lösung filtriert. Das Filtrat setzt man mit einer Mischung von 500 ml Methanol und 500 ml Ammoniak-Lösung, in der 20 g Zinkchlorid gelöst wurden, um. Dazu tropft man eine Lösung von 53 g Tetraethylammoniumbromid in 250 ml Wasser, wobei nach Stehen über Nacht (9), als rotes, mikrokristallines Produkt ausfällt, Schmp. 200–205°C, 90% Ausbeute. (9) kann für die Umsetzungen als Rohprodukt eingesetzt werden.

4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-thion (10)

Die Gesamtmenge des erhaltenen Zinkkomplexes (9) löst man in ca. 800 ml Aceton. Nach Filtration werden von etwa 150 ml Benzoylchlorid möglichst rasch soviel hinzugegeben, bis die Farbe der Lösung plötzlich von rot gelb-braun umschlägt. Gleichzeitig beginnt sich (10) abzuscheiden. Man kühl und

saugt das Reaktionsprodukt nach 30 min ab. Lange, strohgelbe Nadeln, Schmp., 145–145°C (Umkristallisation durch Behandeln einer kalt gesättigten Lösung in Chloroform mit dem gleichen Volumen Methanol in der Hitze), Ausbeute 60–70% (bezogen auf die umgesetzte Menge Alkalimetall).

Elektronenspektrum (CHCl_3): 252 nm (4,4), 368 (4,3), 374 (4,2) sh, 430 (3,0).

^{13}C -Spektrum (CDCl_3): 205 ppm (C=S); 181 (C=C); 278 (C=O); 134, 131, 126; 124,5 (–Ph); Akkumulation: 124400-fach.

Ir-Spektrum (KBr): 478w, 521m, 584w, 620w, 642s (–Ph), 683s (–Ph), 690sh, 773m, 783m, 888s, (C=S), 901sh, 911sh, 1006m, 1037w, 1064s, (C=S), 1178m (–Ph), 1210s (Ph–), 1313w, 1452m (–Ph), 1582w, 1594w, 1673s (C=O), 1689 (C=O), 3060w (Ar–H), 3087w (Ar–H).

4,5-Bis(acetylthio)-1,3-dithio-2-thion (11)

Analog zu (10) aus 2 g (9) in 20 ml Aceton bei 0°C mit Acetylchlorid (1:3 mit Aceton verdünnt). Nach dem Einengen der entstandenen gelben Reaktionslösung bis zur Trockene und Umkristallisation aus Heptan: Gelbe Kristalle, Schmp. 73–74°C (in gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich), Ausbeute 70%.

^1H -Spektrum ($\text{DMSO}-\text{D}_6$): Singulett 3,42 ppm (–S–CO–CH₃).

Elektronenspektrum (CHCl_3): 359 nm (4,0), 367 (3,85) sh. 428 (3,0).

Ir-Spektrum (KBr): 460w, 516m, 620s, 895w, (C–H), 920w, 965m (C=S), 1030w (C=S), 1060s (C=S), 1116s (C–CH₃), 1356m (C–H), 1425w (C–H), 1726s (C=O), 2920w (C–H).

Bis(tetrabutylammonium)-bis(1,3-dithio-2-thion-4,5-dithiolato)-nickelat (II) (12)

920 mg (10) (2,25 mmol) werden mit 7 ml 2-molarer methanolischer Natriummethylat-Lösung versetzt und 10 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 238 mg $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) in 50 ml Methanol hinzugegeben und mit 744 mg Tetra-n-butylammoniumbromid in 20 ml Methanol behandelt. Die Verbindung kristallisiert aus und wird durch Lösen in Aceton, Zugabe des gleichen Volumens an Isopropanol und Einengen im Vakuum in der Kälte umkristallisiert: tiefgrüne Nadeln, Schmp. 197–199°C, diamagnetisch, 72% Ausbeute.

Elektronenspektrum (Aceton): 8650 cm^{-1} (390); (CH_3CN): 16,600 (8430), 24,400 (14,000).

Tetrabutylammonium-bis(1,3-dithio-2-thion-4,5-dithiolato)-nickelat (III) (13)

Durch Iod-Oxidation 935 mg (12) (1 mmol) werden in 60 ml Aceton gelöst. Dazu gibt man bei Zimmertemperatur eine Lösung von 127 mg Iod (0,5 mmol) und 200 mg Natriumiodid in 35 ml Aceton. Die intensiv blau-grüne Farbe der Lösung der Ni(II)-Verbindung schlägt im Verlaufe der Oxidation nach olivgrün um. Die Reaktionsmischung wird in der Kälte im Vakuum auf etwa 30 bis 40 ml eingeengt, das gleiche Volumen Methanol hinzugegeben und weiter eingeengt: Grün-schwarze Nadeln,

Schmp. 191–193°C (Aceton/Methanol), 1,90 B.M., epr-Spektrum: g_0 2,051 (Aceton/DMF, gefrorene Lösung), 90% Ausbeute.

Elektronenspektrum (Aceton): 8850 cm^{-1} (16,250), 15,900 (4570), 17,100 sh (4320), 22,400 sh (18,800), 25,600 (21,000); (CHCl_3): 28,900 (20,000).

Durch Autoxidation 935 mg (12) (1 mmol) werden in 60 ml Aceton gelöst. Im Verlaufe von 5 min werden unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft 30 ml Essigsäure hinzugeropft und die Lösung im Vakuum bei 20°C langsam eingeengt: (13) kristallisiert analysenrein, 90% Ausbeute.

LITERATURVERZEICHNIS

1. A. Hulanicki, *Talanta* **14**, 1371 (1967).
2. P. C. Savino und R. D. Bereman, *Inorg. Chem.* **12**, No. 1, 173 (1973).
3. P. S. Landis, *Chem. Rev.* **65**, 237 (1965).
4. (a) A. Takamizawa und K. Hirai, *Chem. Pharm. Bull.* **17**, 1924 (1969); (b) M. Narita und Ch. U. Pittman Jr., *Synthesis* **1976**, 489.
5. G. Bähr und H. Schleitzer, *Chem. Ber.* **90**, 438 (1957).
6. B. Fetkenheuer, H. Fetkenheuer und H. Lecus, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **60**, 2528 (1927).
7. (a) G. Steimecke, R. Kirmse und E. Hoyer, *Z. Chem.* **15**, 28 (1975); (b) Teil der Diss. G. Steimecke, KMU Leipzig, 1977.
8. (a) U. Reuter und G. Gattow, *Z. anorg. allg. Chem.* **421**, 143 (1976); (b) G. Kiel, U. Reuter und G. Gattow, *Chem. Ber.* **107**, 2569 (1974).
9. (a) E. Drechsel und H. Kolbe, *Liebigs Ann. Chem.* **146**, 140 (1868); (b) Die Synthese von Tetrathiooxalsäure-dimethylester gelang durch photochemische Decarbonylierung von 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-on: Th. Kisiel, R. Matusch und K. Hartke, *Z. Chem.* **16**, 318 (1976).
10. (a) G. Steimecke und E. Hoyer, *Vortrag auf der Chemiedozententagung 1975*, Rostock, Mitt. Blatt der Chemischen Gesellschaft der DDR, 3, 61 (1975); (b) G. Steimecke und E. Hoyer, DDR-Wirtschaftspatent C 07 d/182 172.
11. J. Fabian und E. Fanghänel, *J. prakt. Chem.* **36**, 287 (1967).
12. R. Mayer und P. Gebhardt, *Chem. Ber.* **97**, 1298 (1964).
13. R. E. D. Clark, *Organic Chemical Reagents, Monograph No. 43* (Hopkin & Williams Ltd., Chadwell Heath, Essex, England, 1962).
14. J. A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.* **10**, 49 (1968).
15. E. Hoyer und W. Schroth, *Chem. & Ind., London* **1965**, 652.
16. A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm und A. H. Maki, *Inorg. Chem.* **3**, 814 (1968).
17. R. Eisenberg und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **4**, 605 (1965).
18. C. J. Fritch, *Acta Cryst.* **20**, 107 (1966).
19. D. Sartain und M. R. Truter, *Chem. Commun.* **1966**, 382.
20. Die Zuordnung ergibt sich aus dem Vergleich der ir-Spektren von (12), (13) und (14) mit (5) unter Berücksichtigung der vom Tetra-n-butylammonium-Ion herrührenden (C–H)-, (C–C)- und (C–N)-Schwingungen.