

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>

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON HEXAMEREM THIOFORMALDEHYD, 1.3.5.7.9.11-HEXATHIACYCLODODEKAN

Eckhard Weissflog^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, Würzburg, Deutschland

To cite this Article Weissflog, Eckhard(1982) 'DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON HEXAMEREM THIOFORMALDEHYD, 1.3.5.7.9.11-HEXATHIACYCLODODEKAN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 12: 2, 141 — 147

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208077442

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208077442>

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.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON HEXAMEREM THIOFORMALDEHYD, 1.3.5.7.9.11-HEXATHIACYCLODODEKAN

ECKHARD WEISSFLOG

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland, D-8700 Würzburg, Deutschland*

(Received August 10, 1981; in final form September 9, 1981)

The reaction of 1,3-dibromo-2-thiapropane with 1,3,5-trithiapentane in high dilution leads to a mixture of different compounds, containing not only polymethylene sulfide, *s*-pentathiecan and chains like $C_2H_5O-(CH_2S)_n-CH_2-OC_2H_5$, ($n = 1 - 7$), but also hexameric, heptameric and octameric thioformaldehyde. The isolation of 1,3,5,7,9,11-hexathiacyclododecane, besides *s*-pentathiecan, is possible after a complexation-decomplexation-treatment with silver nitrate. Its properties are described.

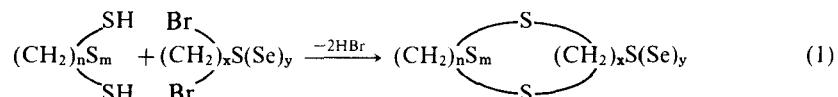
Die Umsetzung von 1,3-Dibrom-2-thiapropan mit 1,3,5-Trithiapentan führt bei hoher Verdünnung zu einem Produktgemisch, das neben Polymethylenulfid, *s*-Pentathiecan und kettenförmigen Molekülen der Form $C_2H_5O-(CH_2S)_n-CH_2-OC_2H_5$, ($n = 1 - 7$) noch hexameren, heptameren und octameren Thioformaldehyd enthält. 1,3,5,7,9,11-Hexathiacyclododekan lässt sich, neben *s*-Pentathiecan, nach einem Komplexierungs-Dekomplexierungs-Prozeß mit Silbernitrat, in reiner Form isolieren. Seine Eigenschaften sind hier beschrieben.

EINLEITUNG

Zur Darstellung von oligomeren Thioformaldehyden gab es bisher schon verschiedene Möglichkeiten. Die trimere Form, *s*-Trithian oder 1,3,5-Trithiacyclohexan, $(CH_2S)_3$ lässt sich leicht durch die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Formalin in stark saurem Medium in quantitativer Ausbeute darstellen.¹

Inzwischen wurden noch die tetramere Form, *s*-Tetrathiocan oder 1,3,5,7-Tetrathiacyclooctan, $(CH_2S)_4$,^{2,3,4} die pentamere Form, *s*-Pentathiecan, 1,3,5,7,9-Pentathiacyclodekan, $(CH_2S)_5$,^{3,5,6} und zuletzt die dimere Form, 1,3-Dithietan, 1,3-Dithiacyclobutan, $(CH_2S)_2$ isoliert. Monomerer Thioformaldehyd ist unter Normalbedingungen zwar nicht beständig, er konnte aber durch Pyrolyse von Thietan erzeugt und spektroskopisch charakterisiert werden.⁸ Später wurde er in Abspaltreaktionen nachgewiesen,⁹ und inzwischen gelang auch der photoelektronenspektroskopische Nachweis.¹⁰ Die höheren Oligomeren *s*-Tetrathiocan und *s*-Pentathiecan wurden erst in den letzten Jahren genauer untersucht.^{6,11-20}

Wir haben uns in letzter Zeit mit der Synthese von Ringen beschäftigt, die mit oligomeren Thioformaldehyden vergleichbar sind. Bei diesen Cyclisierungsreaktionen der allgemeinen Form:

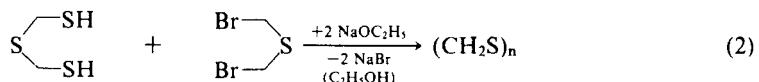


entstehen in einigen Fällen kleinere Ringe, als sie zu erwarten wären.²¹ Aber auch Verbindungen mit dem doppelten Molekulargewicht und besonders zehn- und

zwölfgliedrige Ringe werden gebildet.²² Für solche Ringschlußreaktionen stehen uns neben käuflichen α,ω -Dithiolen und α,ω -Dihalogeniden auch α,ω -Dithiole der Form $\text{HS}-(\text{CH}_2\text{S})_n-\text{H}$ ($n = 1,2$)²³ – inzwischen konnten wir auch die völlig analogen Selenverbindungen isolieren,²⁴ 1.3-Dibrom-2-thiapropan, $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Br}$ ²⁵ und 1.3-Dibrom-2-selenapropan, $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{Se}-\text{CH}_2-\text{Br}$,²⁶ sowie 2.4-Dibrom-3-thiapentan, $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{S}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$,²⁷ als leicht zugängliche Ausgangssubstanzen zur Verfügung. Es erschien deshalb reizvoll, eine alternative Methode zur Darstellung von 1.3.5.7-Tetrathiacyclooctan, das durch die Umsetzung von Natriumsulfid mit Methylchlorid nur in geringer Ausbeute darstellbar ist, ausgehend von 1.3-Dibrom-2-thiapropan und 1.3.5-Trithiapentan, $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{SH}$ zu erproben. Von den überraschenden Ergebnissen soll hier berichtet werden.

DARSTELLUNG

Bei der Umsetzung von 1.3.5-Trithiapentan mit 1.3-Dibrom-2-thiapropan in hoher Verdünnung bilden sich, wenn man mit Natriumethanolat als Hilfsbase in Ethanol zwei Äquivalente Bromwasserstoff abspaltet, neben Polymethylensulfid auch oligomere Thioformaldehyde (Gleichung 2):



Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches bereitet aber, abgesehen von der Abtrennung des völlig unlöslichen Polymeren, große Schwierigkeiten. Auch erhebliche Anstrengungen, reine Verbindungen durch fraktionierte Kristallisation in verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen zu isolieren, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen, obwohl wir mit oligomeren Thioformaldehyden praktische Erfahrungen gemacht haben und über umfangreiches spektroskopisches Material verfügen. Als Verunreinigung liegt ein Gemisch aus verschiedenen kettenförmigen Verbindungen vor, die an den Enden Ethoxygruppen tragen und das sowohl ölige, als auch wachsartige oder schuppig-kristalline Stoffe enthält. Abbildung 1 zeigt das Massenspektrum eines solchen Gemisches (Gerät: CH 7 der Firma Varian Ass.; Ionenquellentemperatur 200°C; Emissionsstrom 300 μA ; Elektronenenergie 70eV, Tiegeltemperatur 120°C).

Im wesentlichen erscheinen folgende Fragmente bzw. Molekülpeaks: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{MZ} = 45$, $I = 15,39\%$ des Basispeaks; CH_2S , $\text{MZ} = 46$, $I = 15,43\%$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$, $\text{MZ} = 59$, $I = 100\%$ (Basispeak); $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2\text{S}$, $\text{MZ} = 91$, $I = 3,31\%$; $(\text{CH}_2\text{S})_2$, $\text{MZ} = 92$, $I = 5,24\%$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2-\text{S}-\text{CH}_2$, $\text{MZ} = 105$, $I = 9,00\%$; $(\text{CH}_2\text{S})_3$, $\text{MZ} = 138$, $I = 12,70\%$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{MZ} = 150$, $I = 1,83\%$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})_3-\text{CH}_2$, $\text{MZ} = 183$, $I = 6,33\%$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})_3-\text{CH}_2$, $\text{MZ} = 197$, $I = 4,63\%$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})_4-\text{CH}_2$, $\text{MZ} = 229$, $I = 8,89\%$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})_4-\text{CH}_2$, $\text{MZ} = 243$, $I = 0,79\%$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})_5$, $\text{MZ} = 275$, $I = 4,51\%$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{MZ} = 288$, $I = 0,30\%$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})_6$, $\text{MZ} = 321$, $I = 1,54\%$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})_5-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{MZ} = 334$, $I = 0,17\%$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})_7$, $\text{MZ} = 367$, $I = 0,14\%$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})_6-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{MZ} = 380$, $I = 0,15\%$ und $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2\text{S})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{MZ} = 426$, $I = 0,68\%$.

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 2 das Massenspektrum von reinem 1.3.5.7.9.11-Hexathiacyclododekan gezeigt (Gerät und Bedingungen wie oben, Tiegeltemperatur = 155°C):

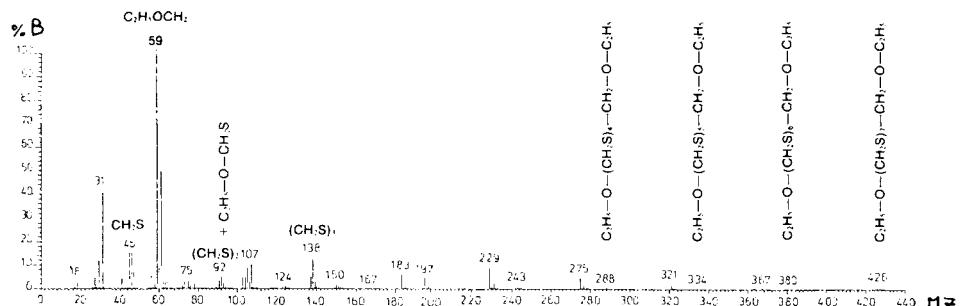


ABBILDUNG 1 Massenspektrum des als Verunreinigung vorliegenden Gemisches aus ethoxygruppenhaltigen, kettenförmigen Verbindungen.

Es zeigt außer dem sehr klar erkennbaren Molekülpeak der Massenzahl von 276 ME (I = 39,00% des Basispeaks) $-(\text{CH}_2\text{S})_6$ noch folgende, leicht interpretierbare Fragmente: $(\text{CH}_2\text{S})_5$, MZ = 230, I = 0,55%; $(\text{CH}_2\text{S})_4\text{---S}$, MZ = 216, I = 0,30%; $(\text{CH}_2\text{S})_4$, MZ = 184, I = 1,90%; $(\text{CH}_2\text{S})_3\text{---CH---S}$, MZ = 183, I = 2,21%; $(\text{CH}_2\text{S})_3\text{---CH}_2$, MZ = 152, I = 46,31%; $(\text{CH}_2\text{S})_3$, MZ = 138, I = 18,37%; $\text{S---CH}_2\text{---S---CH}_2\text{---S}$, MZ = 124, I = 20,40%; $\text{CH}_2\text{---S---CH}_2\text{---S---CH}_2$, MZ = 106, I = 42,19%; $\text{CH}_2\text{---S---CH}_2\text{---S---CH}$, MZ = 105, I = 43,41%; $(\text{CH}_2\text{S})_2$, MZ = 92, I = 33,53%; $\text{S---CH}_2\text{---S}$, MZ = 78, I = 30,59%; $\text{CH}_2\text{---S---CH}_2$, MZ = 60, I = 73,37%; CH_2S , MZ = 46, I = 75,23% und CHS , MZ = 45, I = 100% (Basispeak).

Diese kettenartigen Verbindungen der Form $\text{C}_2\text{H}_5\text{---O---}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{---CH}_2\text{---O---C}_2\text{H}_5$ ($n = 1 - 7$) weisen ein den oligomeren Thioformaldehyden sehr ähnliches Löslichkeitsverhalten auf. Dadurch werden sie beim Umkristallisieren praktisch in jede der verschiedenen Fraktionen mit eingeschleppt. Der Gehalt an Ethoxygruppen drückt sich dabei nicht nur in höheren C,H-Analysenwerten aus, sondern er kann auch sehr gut infrarot und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die IR- bzw. die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vom Reaktionsgemisch bzw. von reinem 1,3,5,7,9,11-Hexathiacyclododekan.

Inzwischen wissen wir, daß auch bei einer Reihe von vergleichbaren Cyclisierungsreaktionen in Methanol oder Ethanol^{2,3,21,28,29} kettenförmige, an den Enden mit Alkoxygruppen abgesättigte Nebenprodukte entstehen.

Bei Untersuchungen an vergleichbaren Thioethern der Form $\text{CH}_3\text{---}(\text{SCH}_2)_n\text{---S---}$

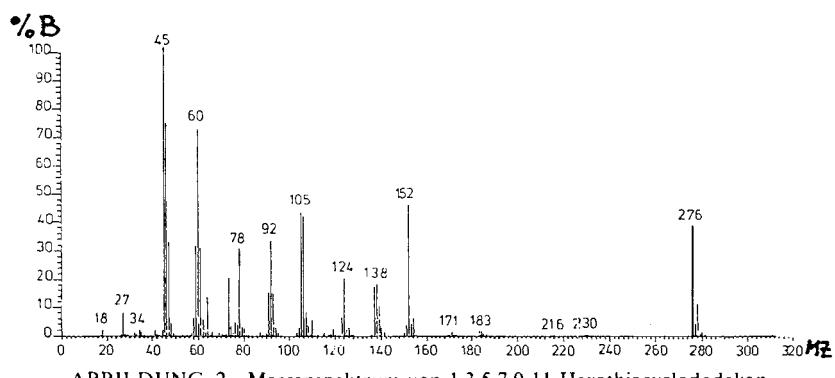


ABBILDUNG 2 Massenspektrum von 1,3,5,7,9,11-Hexathiacyclododekan.

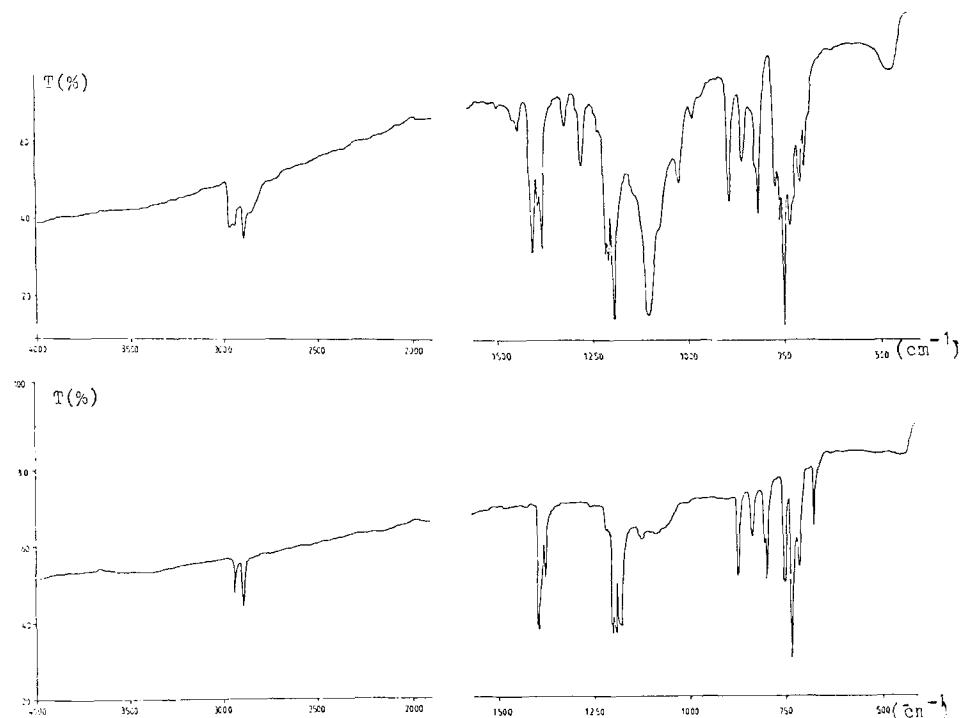


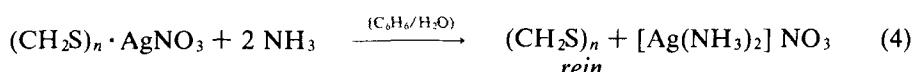
ABBILDUNG 3 IR-Spektren des Reaktionsgemisches bzw. von reinem 1.3.5.7.9.11-Hexathiacyclopentadodekan.

CH_3 ($n = 1 - 6$) hatten wir festgestellt, daß sie mit Silbernitrat nur wesentlich weniger stabile Additionsverbindungen ausbilden,³⁰ als dies von Neutralkomplexen cyclischer Thioaldehyde bekannt ist. Diesen Umstand konnten wir in der letzten Zeit schon mehrfach dazu verwenden, aus ölichen Reaktionsgemischen reine Thioether, Selenoether und Thioselenoether abzutrennen, bzw. Substanzgemische als Ethertelluroether zu erkennen. Über diese Arbeiten wurde zum Teil bereits berichtet,^{10,21,28,29} zum Teil sollen sie in Kürze publiziert werden.^{31,32}

Auch in dem hier beschriebenen Fall stellt diese Methode die ideale Lösung dar. Dazu wurde das Gemisch mit überschüssigem Silbernitrat in die Neutralkomplexe überführt, z.B.:



Auch die kettenförmigen Etherthioether bilden analoge Addukte. Diese sind aber weniger beständig, als die der Ringe und zersetzen sich zum Teil schon bei Raumtemperatur unter Gasentwicklung zu dunkel gefärbten Rückständen. Bei der Behandlung mit einem Überschuß an conc. Ammoniak sind dann nur noch die Addukte der ringsförmigen Thioether spaltbar, und die freien Thioether lassen sich in gereinigter Form mit organischen Lösungsmitteln aus dem Gemisch extrahieren:



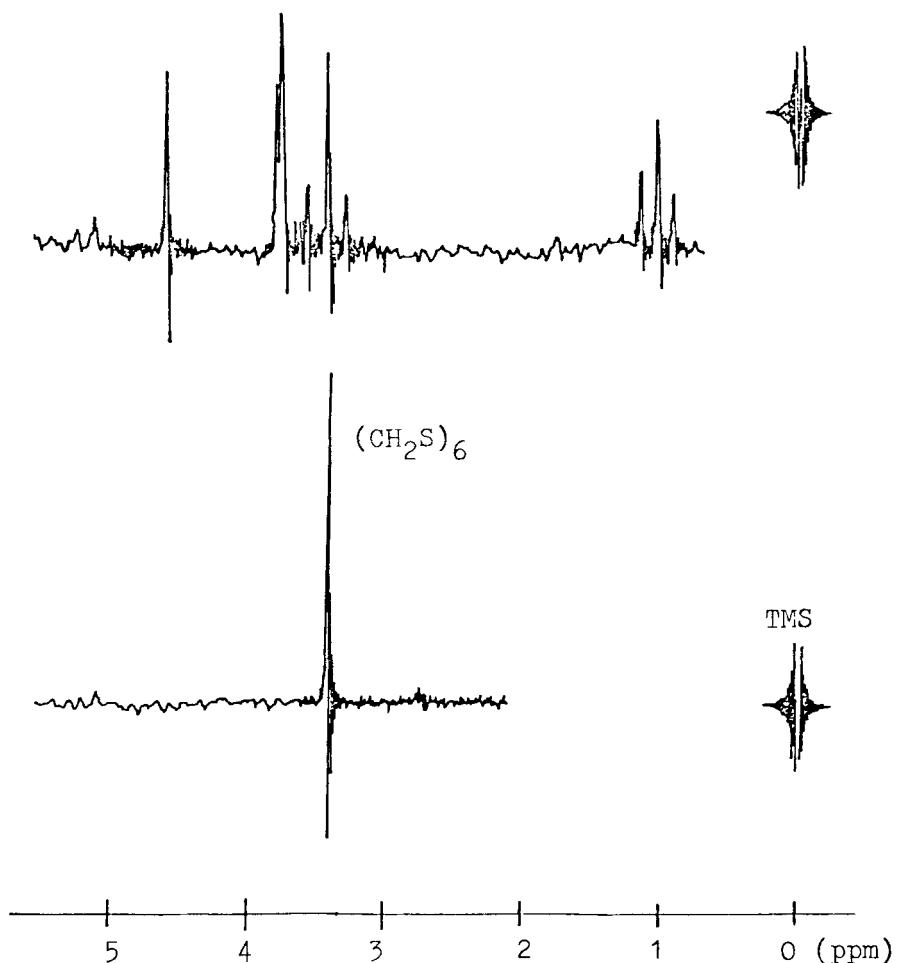


ABBILDUNG 4 ^1H -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches bzw. von reinem 1,3,5,7,9,11-Hexathiacyclododekan.

Nach entsprechender Vorbehandlung—Abtrennung des größten Teils der ölichen Verunreinigungen vor der Umkomplexierung—gelang so die Isolierung von Thioformaldehydgemischen, die völlig frei von ethoxygruppenhaltigen Ketten waren. Weder in den Rohgemischen, noch in den gereinigten Kristallfraktionen konnte die erwartete Verbindung *s*-Tetrathiocan nachgewiesen werden. Auch die bei ähnlichen Umsetzungen häufig gebildete und praktisch “allgegenwärtige” Verbindung *s*-Trithian war nicht isolierbar. Dafür konnten wir zu unserer Überraschung *s*-Pentathiocan in vergleichbar hoher Ausbeute⁶ und Reinheit durch Umkristallisation aus Diethylether isolieren. Die Identität ist spektroskopisch sehr einfach nachzuweisen. Von den anderen, massenspektroskopisch noch nachweisbaren schwereren Oligomeren $(\text{CH}_2\text{S})_{6-8}$ konnten wir bisher nur den hexameren Thioformaldehyd aus dem bei der Etherextraktion verbleibenden Gemisch abtrennen. Dies ist insofern einfach, als der Zwölfring die am schwersten lösliche Kristallfraktion dar-

stellt. Er fällt aus Benzol in Form von farblosen, typisch quaderförmigen Kristallen aus.

Wir versuchen zur Zeit noch, die höheren oligomeren Thioformaldehyde, 1.3.5.7.9.11.13-Heptathiacyclotetradekan und 1.3.5.7.9.11.13.15-Octathiacyclohexadekan durch Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie zu isolieren.

EIGENSCHAFTEN

Hexamerer Thioformaldehyd, $(\text{CH}_2\text{S})_6$ ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und wird am besten aus Benzol umkristallisiert. Dabei fällt er in manchmal fast würfelförmigen, farblosen Quadern mit erstaunlich hohem Festpunkt von 227–229°C (ohne Zersetzung!), Sublimation ab 195°C, an. Er bildet also offenbar ein ähnlich stabiles Gitter aus, wie trimerer Thioformaldehyd. Analysen: C Gef. 25,92 (Ber. 26.09); H 4,19 (4.37); S 69,58 (69.54)%; Molekulargewicht Gef. 276 (massenspektroskopisch), 265 (ebullioskopisch in Benzol) (Ber. 276.54) für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_6$. Infrarotspektrum (KBr-Preßling): 2942 (m); 2897 (m); 1393 (s); 1387 (m); 1378 (m); 1259 (w); 1219 (w); 1202 (s); 1192 (s); 1178 (s); 1127 (w); 1088 (w); 876 (s); 837 (m); 807 (m); 799 (s); 753 (m); 749 (s); 732 (s); 715 (m); 677 (m) und 438 (w) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (ca. 5%-ige Lösungen in CDCl_3 bzw. C_6H_6 mit TMS als internem Standard, Werte δ in ppm):

LM	$(\text{CH}_2\text{S})_2$	$(\text{CH}_2\text{S})_3$	$(\text{CH}_2\text{S})_4$	$(\text{CH}_2\text{S})_5$	$(\text{CH}_2\text{S})_6$
CDCl_3	(s)4.06 ⁷	(s)4.17	(s)4.07	(s)4.17	(s)3.95
C_6H_6	—	(s)3.40	(s)3.55	(s)3.55	(s)3.40

Die Struktur dieser Verbindung wird zur Zeit in unserem Institut ermittelt und sollte im Hinblick auf einen Vergleich mit Cyclododekaschwefel interessant sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung von $(\text{CH}_2\text{S})_6$: 12.626 g 1,3,5-Trithiapentan (0.1 mol) und 21.992 g 1,3-Dibrom-2-thiapropan, jeweils in 250 ml abs. Ethanol gelöst, werden gleichzeitig langsam zu einer Lösung von 4.6 g (0.2 mol) Natrium in 1000 ml abs. Ethanol getropft, wobei zum Rückfluß erhitzt und gerührt wird. Dann wird das Ethanol abgezogen, und der Rückstand zur Entfernung von Natriumbromid mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der Extraktion mit CH_2Cl_2 verbleibt Polymethylensulfid als Rückstand (Fp: 252°C, Ausbeute: 9.22 g $\triangle 50\%$). Das Methylenchlorid wird abgezogen und das dabei anfallende ölig-wachsartige Rohprodukt (9.2 g $\triangle 50\%$) in 150 ml Diethylether aufgenommen. Dabei bleibt ein farbloser Feststoff ungelöst, er enthält die Hauptmenge des Hexameren. Aus der Etherlösung lässt sich beim langsamen Einengen *s*-Pentathiecan isolieren (Ausbeute: 2.75 g $\triangle 15\%$). Der Extraktionsrückstand wird zur Reinigung in 200 ml eines 1:1-Gemisches aus CH_2Cl_2 und Ethanol gelöst und mit wässriger AgNO_3 -Lösung bis zur vollständigen Fällung der Neutralkomplexe versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und sofort mit einem Überschuss an conc. NH_3 und 200 ml Benzol versetzt. Nach 30 min Rühren wird erneut abgesaugt, die organische Phase abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Beim langsamen Einengen fällt reinster hexamerer Thioformaldehyd in Form von farblosen, quaderförmigen Kristallen vom Fp: 227–229°C aus. Ausbeute: 0.92 g (5%).

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und dem Freistaat Bayern danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Der Société Nationale Elf Aquitaine

(Production) in Lacq danke ich für die Überlassung von Ausgangssubstanzen. Herrn Professor Dr. Max Schmidt danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeiten. Frau Monika Herterich danke ich für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.

LITERATUR

1. E. Baumann, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **23**, 67 (1890).
2. M. Schmidt und K. Blaettner, *Angew. Chem.*, **71**, 407 (1959).
3. M. Schmidt, K. Blaettner, P. Kochendörfer und H. Ruf, *Z. Naturforsch.*, **21b**, 622 (1966).
4. M. Russo, L. Mortillaro, C. De Checchi, G. Valle und M. Mammi, *Polymer Lett.*, **3**, 501 (1965).
5. M. Russo, L. Mortillaro, L. Credali und C. De Checchi, *Polymer Lett.*, **3**, 455 (1965).
6. M. Schmidt und E. Weissflog, *Z. anorg. allg. Chem.*, **406**, 271 (1974).
7. E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken und P. F. Sherwin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 5715 (1976).
8. A. Jones und F. P. Lossing, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4111 (1967).
9. D. R. Dice und R. P. Steer, *Can. J. Chem.*, **52**, 3518 (1974).
10. B. Solouki, P. Rosmus und H. Bock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 6154 (1976).
11. M. E. Peach, E. Weissflog und N. Pelz, *Org. Mass Spectrometry*, **10**, 781 (1975).
12. M. E. Peach, M. Schmidt und E. Weissflog, *Can. J. Chem.*, **53**, 3720 (1975).
13. M. Schmidt und E. Weissflog, *Chem. Ber.*, **109**, 1239 (1976).
14. M. Schmidt und E. Weissflog, *Z. Naturforsch.*, **31b**, 136 (1976).
15. M. Schmidt und E. Weissflog, *Angew. Chem.*, **90**, 52 (1978).
16. E. Weissflog und M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **445**, 175 (1978).
17. G. W. Frank und J. P. Degen, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 1815 (1973).
18. G. Valle, A. Piazzesi und A. Del Pra, *Cryst. Struct. Comm.*, **1**, 289 (1972).
19. G. Valle, A. Piazzesi und A. Del Pra, *Cryst. Struct. Comm.*, **1**, 293 (1972).
20. H. Bock, W. Schulz und M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **474**, 199 (1981).
21. E. Weissflog, Phosphorus and Sulfur, im Druck.
22. E. Weissflog, *unveröffentlichte Versuche*.
23. E. Weissflog und M. Schmidt, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 453 (1979).
24. E. Weissflog, Phosphorus and Sulfur, in Vorbereitung.
25. E. Weissflog und M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **437**, 146 (1977).
26. E. Weissflog, Phosphorus and Sulfur **8**, 87 (1980).
27. E. Weissflog und M. Schmidt, Phosphorus and Sulfur **4**, 383 (1978).
28. E. Weissflog, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
29. E. Weissflog, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
30. E. Weissflog, *DFG-Forschungsbericht über Arbeiten bei der S.N.E.A.(P.)*, Lacq, Frankreich (1976).
31. E. Weissflog, Phosphorus and Sulfur, in Vorbereitung.
32. E. Weissflog, Phosphorus and Sulfur, in Vorbereitung.