

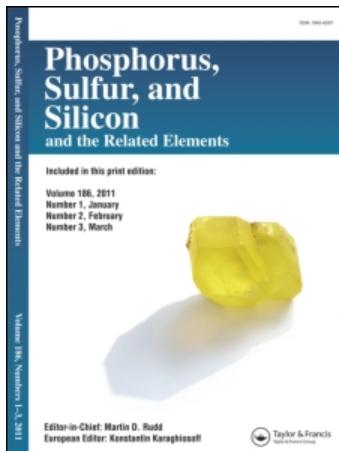
This article was downloaded by:

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>

1,2-DITHIOL-3-THION-4,5-DITHIOLAT AUS SCHWEFELKOHLENSTOFF UND ALKALIMETALL

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

^a Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Leipzig, Liebigstr. 18, German Democratic Republic

To cite this Article Steimecke, Günter , Sieler, Hans-Joachim , Kirmse, Reinhard , Dietzsch, Wolfgang and Hoyer, Eberhard(1982) '1,2-DITHIOL-3-THION-4,5-DITHIOLAT AUS SCHWEFELKOHLENSTOFF UND ALKALIMETALL', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 12: 2, 237 — 247

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208077452

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208077452>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

1,2-DITHIOL-3-THION-4,5-DITHIOLAT AUS SCHWEFELKOHLENSTOFF UND ALKALIMETALL

GÜNTER STEIMECKE, HANS-JOACHIM SIELER, REINHARD KIRMSE,
WOLFGANG DIETZSCH und EBERHARD HOYER*

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR-7010 Leipzig, Liebigstr. 18,
German Democratic Republic

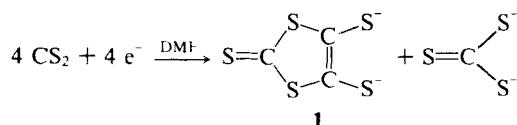
(Received August 10, 1981; in final form September 9, 1981)

The reaction of carbon disulfide with alkaline metal in dimethyl formamide yields 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate **1** and trithiocarbonate in equimolar amounts. **1** in dimethyl formamide solution isomerizes to 1,2-dithiole-3-thione-4,5-dithiolate **3** at 120–140°C in 1–2 h quantitatively. **3** was isolated as zinc complex by addition of ZnCl₂ and NEt₄Br. The resulting zinc complex enables the preparation of 4,5-bis(benzoylthio)-1,2-dithiole-3-thione **5** by treatment with benzoyl chloride. **3** can be recovered from **5** by bases with nearly quantitative yield. **3** represents a new multi-sulfur 1,2-dithiolate ligand. The crystal and molecular structure of the bis-complex with Ni(II) ((NBu₄)₂-salt) confirms the trithione-dithiolate rearrangement. The mechanism of the rearrangement is assumed to involve an intramolecular CS₂-migration.

Die Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit Alkalimetall ergibt in Dimethylformamid äquimolare Mengen an 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat **1** und Trithiocarbonat. **1** isomerisiert bei 120–140°C in 1–2 h quantitativ zu 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat **3**. **3** lässt sich durch Behandeln mit ZnCl₂ und NEt₄Br als Zink-Komplex isolieren. Durch Umsetzung mit Benzoylchlorid ermöglicht der Zink-Komplex die Darstellung von 4,5-Bis(benzoylthio)-1,2-dithiole-3-thione **5**, woraus **3** durch Umsetzung mit Basen sich nahezu quantitativ bildet. **3** ist ein neuer, schwefelreicher 1,2-Dithiolat-Ligand. Die Kristallstruktur des Bis-Chelates von **3** mit Ni(II) als (NBu₄)₂-Salz bestätigt die Trithiondithiolat-Umlagerung. Der Mechanismus wird durch eine intramolekulare CS₂-Wanderung erklärt.

EINLEITUNG

Sowohl die elektrochemische Reduktion von Schwefelkohlenstoff¹ als auch seine Umsetzung mit Alkalimetall² führt in Dimethylformamid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid zu 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat **1** (oder Tetrathiooxalat †). Daneben entsteht Trithiocarbonat in etwa äquimolarer Menge. **1** ist ein schwefelreiches Ligandensystem, das mit Schwermetallionen negativ geladene Dithiolenchelate bildet. Durch seine leichte Zugänglichkeit aus CS₂ ist 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat eine geeignete Ausgangsverbindung für Synthesen substituierter Tetrathiafulvalene³ und von Tetrathiooxalestern.⁴



In^{2b} haben wir seine Synthese mit Alkalimetall beschrieben und **1** als Substanz charakterisiert, die sowohl in Lösung als auch in kristallinem Zustand, beispielsweise als Dikaliumsalz, nur wenig stabil ist. Für weitere Umsetzungen hat sich die Über-

* Author to whom all correspondence should be addressed.

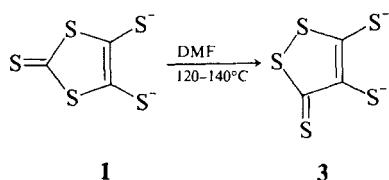
† H. Lund (Aarhus) und E. Hoyer (Leipzig), im Druck.

führung von **1** in stabile Lagerungsformen (z.B. in ein Tetraalkylammonium-Zinkchelat oder in 4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-thion **2**) als vorteilhaft erwiesen. Das Tetraalkylammonium-Zinkchelat kann meist anstelle von **1** bei Reaktionen eingesetzt werden. Soll **1** in Lösung und ohne Spuren an begleitenden Schwefelverbindungen dargestellt werden, ist die Verseifung von **2** mit methanolischem Natrium-methylat geeignet. Versucht man die Auflösung des Alkalimetalls in einer Mischung von Dimethylformamid und Schwefelkohlenstoff durch längere Reaktionszeiten in der Hitze möglichst vollständig zu bewirken, erhält man 1,3-Dithiol-2-thion-Verbindungen in schwankenden Ausbeuten.⁴ Ferner war die geringe Stabilität von **1**, besonders in der Wärme, für uns Anlaß, die Reaktion von Alkalimetall mit Schwefelkohlenstoff in Dimethylformamid im Hinblick auf thermische Umwandlungsprozesse von **1** hin zu untersuchen.^{2a}

ERGEBNISSE

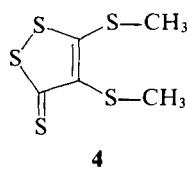
1. Die Trithionidithiolat-Umlagerung

Das 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat **1** lagert sich thermisch in Dimethylformamid innerhalb von 1–2 h in das thermodynamisch begünstigte 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat **3** (Trithiondithiolat) um.



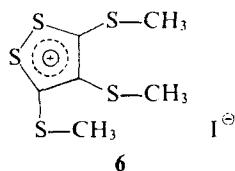
Setzt man Natrium oder Kalium in Dimethylformamid mit Schwefelkohlenstoff gemäß^{2b} um, entfernt anschließend den überschüssigen Schwefelkohlenstoff durch Verdampfen im Vakuum und erwärmt das aus **1** und Trithiocarbonat bestehende Reaktionsgemisch 2 h auf 120–140°C, so erstarrt die heiße Lösung. Die intensiv rote Farbe, die **1** in Dimethylformamid besitzt, ist nach tiefbraun umgeschlagen. Durch Lösen in wäßrigem Methanol lässt sich mit Methyliodid oder Dimethylsulfat leicht alkylierend aufarbeiten: Dabei kristallisiert 4,5-Bis(methylthio)-1,2-dithiol-3-thion⁵ **4** in orange-gelben Nadeln, *mp.* 99°C.

Aus der Reaktionslösung lässt sich weiterhin Dimethyltrithiocarbonat destillativ isolieren.

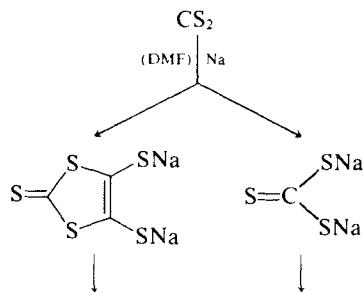


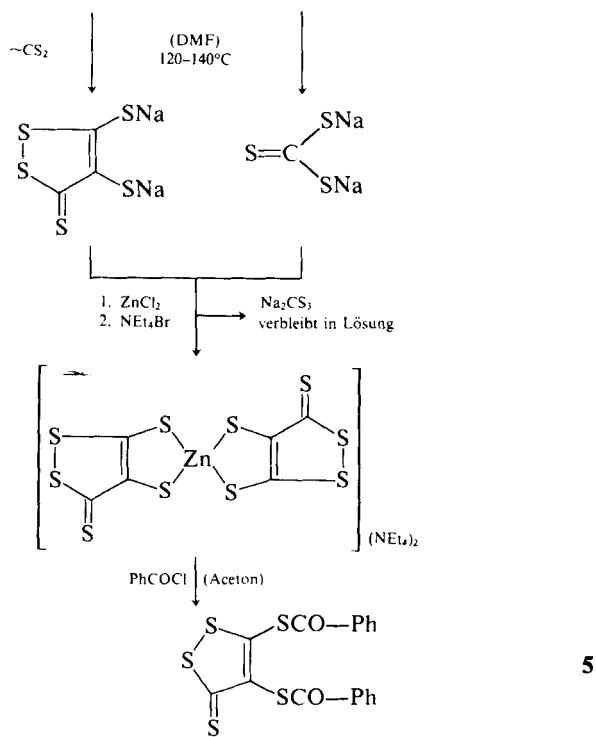
4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion lässt sich durch Dünnschichtchromatographie an Silifol® (Laufmittel: Benzol-Heptan-Aceton 2:2:1) nicht nachweisen. Im ^1H -Spektrum (CDCl_3) werden 2 Signale bei 2.25 und 2.69 ppm für die beiden Methylgruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung gefunden. Das Elektronenspektrum von **4** (Cyclohexan) mit den Maxima 257 nm (3.75), 315 (3.8), 330 (3.85) sh, 426 (4.0) zeigt eine große Ähnlichkeit mit 1,2-Dithiol-3-thion, dem Stammvertreter

der Trithione.⁶ Durch die beiden Methylthio-Gruppen wird eine geringe Rotverschiebung des längstwelligen Maximums hervorgerufen. Tieferen Temperaturen und kürzere Reaktionszeiten für die Trithiondithiolat-Umlagerung ergeben neben Dimethyltrithiocarbonat in Abhängigkeit von den Bedingungen Gemische aus **1** und **3**, was nach Methylierung anhand der ¹H-Spektren der dimethylierten Verbindungen nachweisbar wird: Man findet 3 Signale, wovon eines vom 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion ($\delta = 2.39$ ppm) und die verbleibenden vom Trithion **4** ($\delta = 2.25$ und 2.69 ppm) herrühren. Der zeitliche Verlauf der Trithiondithiolat-Umlagerung kann auf diese Weise ¹H-spektroskopisch verfolgt werden, ist aber auch durch Dünnenschichtchromatographie an silufol® mit Benzol-Heptan-Aceton (2:2:1) möglich. Nach etwa 2 h ist die Umlagerung praktisch vollständig abgelaufen und man kann aufarbeiten. Die Trithiondithiolat-Umlagerung ist offensichtlich auf das freie 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat beschränkt. Beim Versuch, sein Zink-Chelat (als (NEt₄)₂-Salz) durch 10-stündiges Erwärmen in Dimethylformamid auf 140°C umzulagern, konnte eine nachweisbare Reaktion nicht festgestellt werden. **4** kann im Gegensatz zu seinem strukturisomeren Isotriithion durch Umsetzung mit Methyliodid leicht in 3,4,5-Tris(methylthio)-1,2-dithiolium-iodid **6**, Fp. 156–157°C (Aceton), überführt werden.⁷



Das ¹H-Spektrum (CDCl₃) besteht aus den beiden Singulets $\delta = 2.43$ und 2.97 ppm, mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2, womit die Alkylierung bestätigt wird. Auf eine Isolierung von **3** als Di-alkalisalz aus dem Gemisch mit Trithiocarbonat wurde verzichtet. Zur Charakterisierung von **3** ist von uns ein ähnlicher Weg gewählt worden, wie wir ihn zur Stabilisierung und Lagerung von **1** beschrieben haben,² obwohl **3** wesentlich luft- und hydrolysesstabiler als **1** ist. Nach thermischer Umlagerung von 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat **1** in 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat **3** erfolgt durch Umsetzung mit Zinkchlorid und Tetraethylammonium-bromid die Überführung in das schwer lösliche Zink-Chelat. Trithiocarbonat verbleibt in Lösung und kann auf diese Weise leicht abgetrennt werden. Ferner ist die Trennung über das Zink-Chelat günstig, weil das als Lösungsmittel eingesetzte Dimethylformamid bei der Aufarbeitung nicht destillativ entfernt zu werden braucht. Durch Umsetzung des Zink-Chelates mit Benzoylchlorid wird in Aceton glatt 4,5-Bis(benzoylthio)-1,2-dithiol-3-thion **5**, Fp. 171–173°C (Chloroform/Methanol), in orangefarbenen Nadeln erhalten, Schema 1.

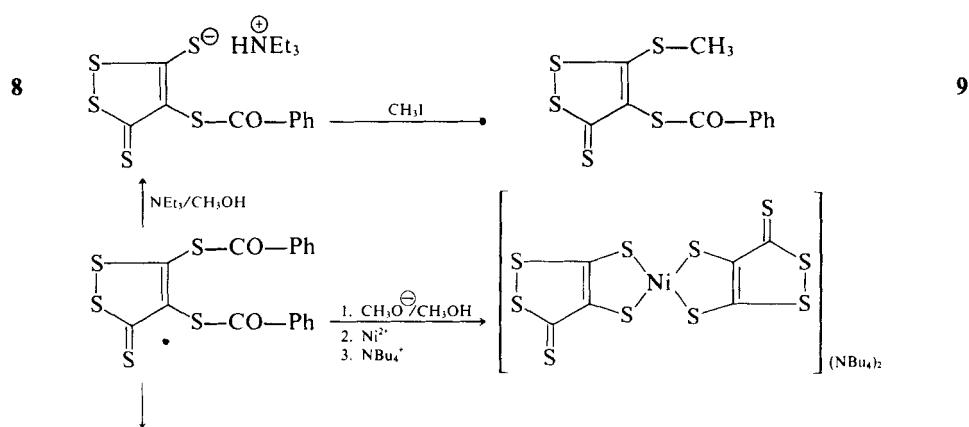


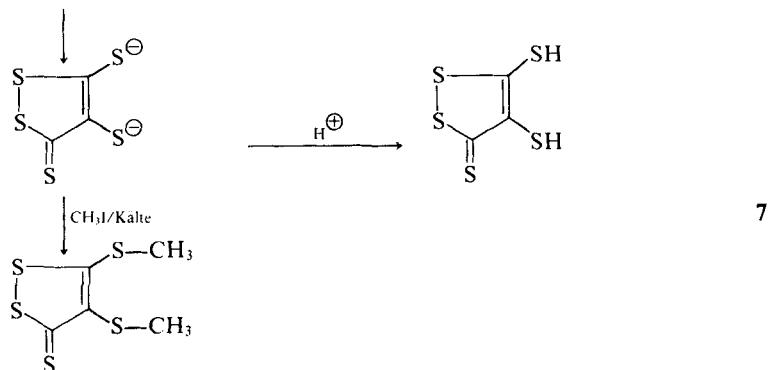


Schema 1

2. Reaktionen von 4,5-Bis(benzoylthio)-1,2-dithiol-3-thion 5

5 kann als Ausgangsverbindung zur Darstellung anderer Abkömmlinge von Trithion-dithiolat eingesetzt werden: Durch Umsetzung mit Alkoholat-Lösungen erfolgt Verseifung beider Acylreste und Bildung von 3, welches mit Alkylhalogeniden in der Kälte zunächst 4,5-Bis(alkylthio)-1,2-dithiol-3-thione bildet, Schema 2.



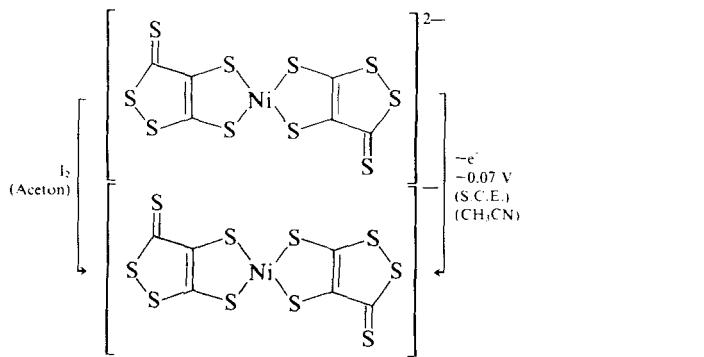


Schema 2

Beim Ansäubern von **3** mit verdünnten Mineralsäuren ist das freie Dimercaptan **7** erhältlich, welches gelbe, nahezu geruchlose Kristalle bildet. 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-bis-thiol **7** ist an der Luft relativ stabil. Es löst sich in Wasser nur mäßig, gut dagegen in verdünntem Ammoniak oder in Natronlauge, was den schwach sauren Charakter dieser Verbindung zeigt. Verseift man **5** anstelle von Alkoholat mit schwächeren Basen, wie Triethylamin, in feuchtem Methanol, scheidet sich das gelbbraune Triethylammoniumsalz von 4-Benzoylthio-1,2-dithiol-3-thion-5-thiolat **8**, Fp. 151–152°C (Aceton), ab. Die partielle Verseifung der Dibenzoylverbindung **5** wird im Valenzstrukturformalismus durch eine Resonanzstabilisierung der Verbindung **8** erklärt. Der Acylrest in 5-Stellung des 1,2-Dithiols ist hydrolytisch labilisiert. Durch Umsetzung von **5** mit Alkylhalogeniden sind in Aceton 5-alkylthio-substituierte 4-Benzoylthio-1,2-dithiol-3-thione erhältlich: Mit Methyliodid entsteht z.B. gelbes 4-Benzoylthio-5-methylthio-1,2-dithiol-3-thion **9**, Fp. 202°C (Chloroform/Methanol).

3. Chelate von 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat

1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat **3** reagiert analog zu seinem strukturisomeren 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat **1** in Methanol mit Übergangsmetallionen zu anionischen, löslichen Bis-Chelaten. Die gleichfalls intensiv farbigen Komplexe kristallisieren auf Zugabe großer Kationen, wie Tetra-n-butyl- oder Tetraethylammonium-Salzen (Schema 2). Sowohl die Ligandeneigenschaften als auch das komplexchemische



Schema 3

TABELLE I

Halbstufenpotentiale der Chelate von dmi-t und dmt (in Acetonitril, gegen S.C.E., rotierende Pt-Elektrode)

Ligand L	Redoxvorgang	$E_{1/2}/V$
	$[\text{NiL}_2]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{NiL}_2]^{2-}$	-0.19 ^{2b}
	$[\text{PdL}_2]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{PdL}_2]^{2-}$	-0.09 ^{2a}
	$[\text{PtL}_2]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{PtL}_2]^{2-}$	-0.27 ^{2a}
	$[\text{CuL}_2]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{CuL}_2]^{2-}$	-0.07 ^{2a}
	$[\text{NiL}_2]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{NiL}_2]^{2-}$	-0.07
	$[\text{PdL}_2]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{PdL}_2]^{2-}$	+0.18
	$[\text{PtL}_2]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{PtL}_2]^{2-}$	-0.08
	$[\text{CuL}_2]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{CuL}_2]^{2-}$	+0.09

Verhalten der Chelate von 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat, dmt (von Dimercaptotriethion), unterscheiden sich zum Teil sogar beträchtlich vom 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (dmi-t).^{2b} Hinsichtlich der Lage des Redoxgleichgewichtes $[\text{M(dmt)}_2]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{M(dmt)}_2]^{2-}$ wird, verglichen mit entsprechenden Chelaten von dmi-t (Acetonitril, gegen S.C.E., rotierende Pt-Elektrode), eine etwa konstante Verschiebung zu positiven Bereichen hin festgestellt, Tabelle I.

Damit sind die dianionischen Chelate von dmt schwerer, d.h. nur durch kräftigere Oxidationsmittel in ihre -1-Stufe überführbar, als die betreffenden Chelate von dmi-t. So beträgt das Redoxpotential für $[\text{Ni(dmt)}_2]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{Ni(dmt)}_2]^{2-}$ (in CH_3CN , gegen S.C.E., rotierende Pt-Elektrode) -0.07 V; für den analogen Vorgang bei dmi-t ergibt sich unter gleichen Bedingungen ein Halbstufenpotential von -0.19 V, womit $[\text{Ni(dmt)}_2]^{2-}$ und andere dargestellte Chelate von dmt sich sogar schwerer oxidieren lassen als Dithiolen-Chelate der CF_3 -Serie, z.B. $[\text{NiS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{NiS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4]^{2-}$; $E_{1/2} = -0.12$ V⁸. Obwohl der Ligand (dmt²⁻) gegenüber Oxidation relativ stabil ist, wurde bei der Präparation der Chelate vom gut zugänglichen 4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-thion **5** ausgegangen. Die Verseifung von **5** mit einer 2 molaren Natriummethylat-Lösung führt nach etwa 10 Minuten in Methanol zu 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat.

Zu einer Lösung des Liganden tropft man die äquimolare Menge eines Metallsalzes (in Methanol/Aceton) und bringt durch Zugabe von $[\text{n-Bu}_4\text{N}] \text{Br}$ (in Methanol) zur Kristallisation. In Tabelle II sind einige Eigenschaften dargestellter Chelate von 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat aufgeführt. Das Nickelchelat $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni(dmt)}_2]$ unterscheidet sich im Gegensatz zu den anderen Metallchelaten durch den äußeren Habitus kaum von seinem strukturisomeren Bis-Chelat von 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat **1**.

TABELLE II

Bis-Chelate von 1,2-dithiol-3-thion-4,5-dithiolat (dmt)

Verbindung	Farbe	$\frac{\Lambda_M}{\Omega \cdot \text{mol}}$	magnetisches Moment B.M.
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni(dmt)}_2]$	tiefgrün	142	diamagnetisch
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Pd(dmt)}_2]$	rot	150	diamagnetisch
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt(dmt)}_2]$	tiefgrün	142.5	diamagnetisch
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu(dmt)}_2]$	braun	153	1.90
$(\text{NBu}_4)_2[\text{VO(dmt)}_2]$	braun	150.5	1.89

TABELLE III

Ir-Spektren der Chelate $(NBu_4)_2[M(dmt)_2]$ mit näherungsweiser Zuordnung der Banden (in cm^{-1}) und Intensitäten^a

M	(C—C—C)-1,2-Dithiol (s)	(C=S) (m)	(C—S) (s)
Ni	1365	1296	1044
Pd	1367	1291	1044
Pt	1361	1297	1047
Cu	1350	1290	1049
VO	1360	1282	1049

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

Die aus den Salzen der Metalle Cu, Ni, Pd, Pt und VO erhaltenen Bis-Chelate fallen alle in der -2-Stufe an, die Werte für die molare Leitfähigkeit in Nitromethan (Konzentration 10^{-3} mol/l, 20°C) entsprechen 2:1-Elektrolyten, d.h. die eingesetzten Metalle behalten auch in den Chelaten ihre formale Ladungsstufe bei. Durch Luftsauerstoff werden die dianionischen Chelate von dmt nicht zur -1-Stufe oxidiert, was die Verschiebung der Redoxpotentiale zu positiven Bereichen gegenüber den Chelaten von dmi-t belegt. Mit überschüssigem Iod oder mit Brom sind die zweifach-negativ geladenen Bis-Chelate von dmt oxidierbar: Die Oxidation des Nickel-(II)-Chelates $[Ni(dmt)_2]^{2-}$ führt zur paramagnetischen -1-Stufe. Das EPR-Spektrum (Aceton/DMSO = 1:1) zeigt eine Ni—S₄—Koordinationssphäre an. Der isotrope g_0 -Wert mit 2.070 liegt höher als der g_0 -Wert des Ni-(III)-Komplexes $[Ni(dmi-t)_2]^-$ (2.049).

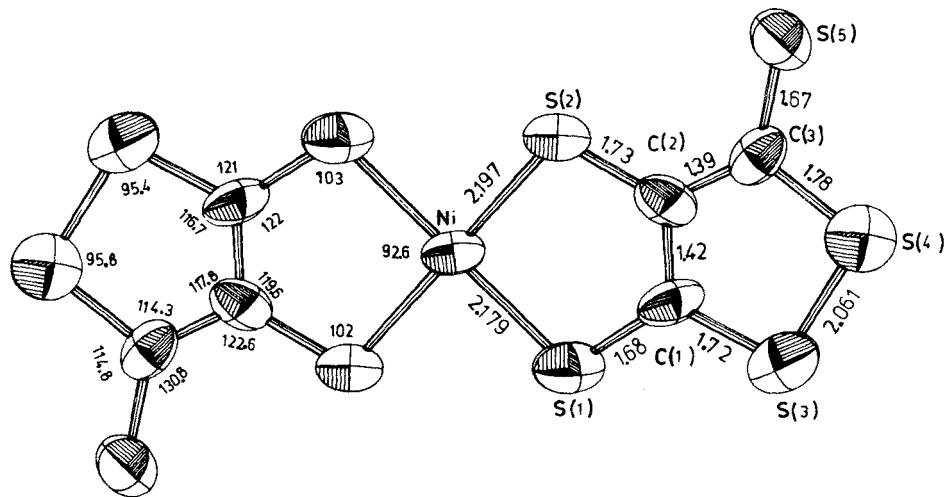
Die IR-Spektren der Chelate von 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat sind auf Grund niedrigerer Symmetrie deutlich bandenreicher als die dmi-t-Chelate, Tabelle III.

Die Thiocarbonylschwingung wird bei den Bis-Chelaten des dmt durch unterschiedliche Metallkoordination in der Lage der Bande kaum beeinflußt. Stärker werden die beiden Banden des 1,2-Dithiol-3-thion-Systems im Bereich der (C—C)-Bindungen zwischen 1250 und 1400 cm^{-1} verändert. Unterhalb von 1000 cm^{-1} treten 3 Banden auf, wovon die intensivste zwischen 900 und 1000 cm^{-1} näherungsweise einer (C—S)-Schwingung zugeordnet werden kann.

4. Kristallstruktur von Bis(tetra-n-butylammonium)-bis(1,2-dithiol-3-thion-4,5-dithiolato)-nickelat(II)

$(NBu_4)_2[Ni(dmt)_2]$ kristallisiert in grünen, kompakt blauen Nadeln (Acetonitril) der Raumgruppe $P\ 2_1/n$. Die Elementarzelle enthält wie das strukturisomere Bis-Chelat von 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat $(NBu_4)_2[Ni(dmi-t)_2]$ zwei Formeleinheiten. Die Dichte (2.12 g/ccm) ist nahezu gleich mit der des Bis-Chelates von dmi-t (2.13 g/ccm). Die Molekülstruktur des Dianions $[Ni(dmt)_2]^{2-}$, Abbildung 1, ist planar mit "trans-Anordnung" der Thiocarbonyl-Gruppen beider Liganden.

Die (Ni—S)-Bindungsabstände von 217.9(7) und 219.7(7) pm sind als gleich zu betrachten. Beide sind im Vergleich zu $[Ni(dmi-t)_2]^{2-}$ (219.7(6) pm) schwach verkürzt, jedoch länger als in analogen Chelaten anderer Dithiolen-Vertreter. Alle anderen vergleichbaren Bindungslängen sind für $(NBu_4)_2[Ni(dmt)_2]$ länger als im strukturisomeren Ni-Chelat $(NBu_4)_2[Ni(dmi-t)_2]$, wie die C(1)=C(2)-Bindung mit 142(3) pm und die C(3)=S(5)-Bindung mit 167(2) pm. Durch Koordination von Nickel wird die Isovalenz der Schwefelatome S(1) und S(5) im freien Liganden aufgehoben. Der Bindungsausgleich zwischen S(5)—C(3) und S(1)—C(1) ist in Bezug

ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{dmt})_2]^{2-}$

auf die Komplexierung und die verschiedene Bindungsverknüpfung des Dithiolen-Nickel-Chromophor mit den Schwefelatomen S(3) und dem Kohlenstoffatom der Thiocarbonylgruppe C(3)=S(5) recht bemerkenswert. Damit im Zusammenhang steht eine beachtliche Winkelauflösung zwischen den Atomen S(5)—C(3)—C(2) von 130° , die, wegen der aus der nahezu vollständigen Planarität des Chelates $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{dmt})_2]$ ableitbaren sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome C(1), C(2) und C(3) (Bindungswinkel 120°), nicht zu erwarten ist. Der Winkel zwischen den Atomen S(5)—C(3)—S(4) von 114.8° ist demgegenüber verkleinert. Die Bindungswinkel an den Schwefelatomen S(3) und S(4) von 95.4 bzw. 95.8° entsprechen σ -Bindungen, die durch Überlappung der p-Orbitale des Schwefels (theoretischer Bindungswinkel 90°) realisiert werden. Der Bindungsabstand der beiden Schwefelatome S(3) und S(4) im 1,2-Dithiol (206.1 pm) entspricht der (S—S)-Einfachbindung im S_8 (206 pm). Die planaren $[\text{Ni}(\text{dmt})_2]^{2-}$ -Anionen liegen im Kristallgitter in Ionenpaaren aus einem Anion und zwei Kationen vor, wobei die Wechselwirkung zwischen den Ionen durch Van der Waalssche Bindungskräfte realisiert wird. Der kürzeste (Ni—Ni)-Abstand zwischen zwei Chelat-Einheiten beträgt 1162 pm, so daß $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{dmt})_2]$ als monomer zu betrachten ist. Die dichteste Annäherung erfolgt über die Tetra-n-butylammonium-Ionen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Suszeptibilitäten wurden nach der Methode von Gouy gemessen. Zur diamagnetischen Korrektur diente das strukturisomere Zink-Chelat $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{dmi-t})_2]$.

Die Aufnahme 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.

Die Massenspektren (70 eV) wurden an CH 6, Varian GmbH, Bremen, aufgenommen.⁹ Aufnahme der ^1H -Spektren und des ^{13}C -Spektrums erfolgten an BS 487C, 80 MHz, Tesla, Brno, bzw. HFX 90, Bruker, Karlsruhe (Standort Sektion Physik).

Die Halbstufenpotentiale wurden am Polarographen PO 4, RADIOMETER A/S, Kopenhagen, ermittelt.

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

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

812 mg 4,5-Bis(benzoylthio)-1,2-dithiol-3-thion **5** (2 mmol) werden mit 6 ml einer 2 molaren methanolischen Natriummethylat-Lösung versetzt und etwa 10 min gerührt. Das ausgefallene Na₂dm_t behandelte man mit 1 g Ammoniumacetat und gibt soviel Wasser zu, bis das Na₂dm_t eben in Lösung gegangen ist. Eine Mischung von 1 ml Methyliodid und 20 ml Methanol tropft man bei etwa 5° C zu und röhrt 30 min bei dieser Temperatur. **4** beginnt auszukristallisieren, was durch Einengen des Lösungsmittels im Vakuum vervollständigt wird: 360 mg (80% d.Th.) orange-gelbe Nadeln, Fp. 99°C (Ethanol).

IR-Spektrum (KBr): 472 cm⁻¹ w, 524w, 731w, 830m, 890w, 905w, 940m (C—S), 970w, 986w, 1040s (C=S), 1065s (C=S), 1250s (C—C), 1265s (C—C), 1321m, 1390s (C=C), 1421m (C—H), 1475m (C—H), 2915w (C—H), 2990w (C—H). Elektronenspektrum (Cyclohexan): 257 nm (3.75), 315 (3.8), 330 (3.85) sh, 426 (4.0).

¹H-Spektrum (CDCl₃): Zwei Singulets, 2.25 und 2.69 ppm (S—CH₃). Dc: R_F 0.59, silufol®, Fließmittel: Benzol-Heptan-Aceton (2:2:1). Massenspektrum: m/e 226 (M)⁺ 100%; 76 (CS₂)⁺ 8; 150 (M—CS₂)⁺ 8; 91 (S=C=S—CH₃)⁺ 88; 135 (M—SCSCH₃)⁺ 12; 211 (M—CH₃)⁺ 8; 44 (CS)⁺ 80; 103 (S=C=C=S—CH₃)⁺ 10; 88 (C₂S₂)⁺.

Im Unterschied zum 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion tritt bei **4** das Fragmentierungsprodukt m/e 211 (M—CH₃)⁺ 8% auf, ansonsten unterscheiden sich beide Substanzen massenspektrometrisch nur durch die Intensitäten der Fragmentierungsprodukte.

Anal. ber. für C₅S₃H₆: C 26.55 H 2.65 S 70.80.
Gef.: C 26.30 H 2.70 S 70.52.

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

In einem 2 l-Kolben, der 180 ml Schwefelkohlenstoff enthält, werden 40 g in Scheiben geschnittenes Kalium (1 mol) oder 23 g Natrium gegeben. Unter langsamem Rühren versetzt man vorsichtig mit 200 ml Dimethylformamid, wobei die Temperatur rasch ansteigt und die Reaktionsmischung eine intensiv rote Farbe annimmt. Wenn die Lösung konstant unter Rückfluß siedet, erwärmt man auf dem Öl- oder Metallbad 2 bis 4 h, bis das gesamte Alkalimetall sich möglichst umgesetzt hat. Danach werden die Reste entfernt (Verwendung eines BÜCHNER-Trichters ohne Einlage von Filterpapier) und der überschüssige Schwefelkohlenstoff im Vakuum verdampft. Das zurückgebliebene Reaktionsgemisch erhitzt man 2 h auf 120 bis 140°C. Dabei scheidet sich bereits in der Wärme 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat ab und die Lösung erstarrt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 500 ml Wasser und gibt eine Lösung von 20 g ZnCl₂ in 1000 ml Ammoniak (Dichte 0.88 g/cm³) hinzu. Beim Zutropfen einer Lösung von 53 g NEt₄Br in 250 ml Wasser scheidet sich der dunkelbraune Zink-Komplex ab, den man in der eben notwendigen Menge Aceton löst. Die acetonische Lösung wird filtriert. Zum Filtrat wird von etwa 150 ml Benzoylchlorid rasch soviel zugegeben, bis die Farbe der Lösung nach braun-orange umschlägt (vollständiger Umsatz des Zn-Komplexes). Gleichzeitig scheidet sich **5** ab. Absaugen. Man reinigt **5** durch Lösen in siedendem Chloroform und Versetzen mit dem gleichen Volumen Methanol: 55–65 g (54–64% d.Th.) orange-farbene, verfilzte Nadeln, Fp. 171–3°C.

IR-Spektrum (KBr): 513 cm⁻¹ w; 620w; 544m (Ph); 675s (Ph); 718m; 777m; 784m; 835m (C—S); 900s (Ph); 952m; 1008w; 1062s (C=S); 1186sh; 1210s (C=C); 1243s (Ph); 1285w; 1400s (C=C); 1450m; 1585w (Ph); 1600w (Ph); 1673s (C=O); 3070w (C—H).

Elektronenspektrum (CHCl₃): 258 nm (4.5), 324(4.2), 437(3.95), 452(3.9) sh ¹³C-Spektrum (CDCl₃): 197.5 ppm (C=S), 143 und 123.8 (C=C), 271 (C=O), 130, 125, 119, 118 (Ph); 188 650-fache Akkumulation des Spektrums. Dc: R_F 0.61, silufol®, Fließmittel: Benzol-Heptan-Aceton (2:2:1). Massenspektrum: m/e 406 (M)⁺ 1%; 328 (M—C₆H₆)⁺ 1; 105 (PhCO)⁺ 100; 77 (Ph)⁺ 65.

C₁₇H₁₀O₂S₅: Ber.: C 50.25 H 2.47 S 39.40.

Gef.: C 50.16 H 2.46 S 39.60.

3,4,5-Tris(methylthio)-1,2-dithiolium-iodid 6

1.13 g **4** (5 mmol) und 5 ml Methyliodid werden gemeinsam in 100 ml Aceton 1 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Einengen im Vakuum nahezu quantitativ 1.8 g orange-farbene Kristalle,⁷ Fp. 156–7°C (Aceton).

C₆H₉S₃I: Ber.: C 19.57 H 2.52 S 43.60.

Gef.: C 19.23 H 2.55 S 43.91.

1,2-Dithiol-3-thion-4,5-bisthiol 7

812 mg **5** (2 mmol) werden mit 10 ml einer 2 molaren methanolischen Natriumme thylat-Lösung etwa 10 min gerührt und mit 10 ml Methanol versetzt. Zur Ausfällung von **7** tropft man langsam 50 ml halbkon-

zentrierte Salzsäure zu. Zur Umkristallisation löst man den Niederschlag in heißem Wasser und kristallisiert durch tropfenweise Zugabe von konz. Salzsäure in der Kälte: 300 mg (75% d.Th.) gelbe, nahezu geruchlose Kristalle, Fp. 99–100°C.

IR-Spektrum (KBr): 515 cm^{-1} w; 696m; 839m (C—S); 943m (C—S); 1010w; 1067s (C=S); 1080sh; 1276s (C=C); 1423s (C=C); 2325m (S—H); 2380m (S—H). Elektronenspektrum (Methanol): 206 nm (4.0), 233(4.1), 250(3.9)sh, 290(3.85), 376(3.7), 431(4.4).

^1H -Spektrum (DMSO-D₆): Singulett, 3.89 ppm. Das Singulett lässt sich in Lösung durch einen schnell verlaufenden Platzwechsel der H-Atome unter Einbeziehung des Thiocarbonylschwefels in die zweite, identische tautomere Form erklären. Im festen Zustand findet man jedoch im (S—H)-Bereich 2 Banden, (S—H \cdots S)-Wasserstoffbrücken sind wenig wahrscheinlich. Massenspektrum: m/e 198 (M) $^+$ 11%; 166 (M—S) $^+$ 4.5; 133 (M—HS₂) $^+$ 15; 101 (M—S—HS₂) $^+$ 11; 89 (C₂S₂) $^+$ 6; 76 (CS₂) $^+$ 7; 32 (S) $^+$ 100; 34 (H₂S) $^+$ 91. Das Spaltprodukt (M—HS₂) ist für zahlreiche Trithione charakteristisch¹⁰, es tritt bei den dargestellten Verbindungen nur bei 7 auf.

C3S2H2: Ber.: C 18.18 H 1.01 S 80.81.
Gef.: C 18.37 H 1.10 S 80.57.

Triethylammonium-4-benzoylthio-1,2-dithiol-3-thion-4-thiolat 8

2 g **5** (ca. 5 mmol) werden mit 3 ml Triethylamin, 1 ml Wasser und 20 ml Methanol bei Zimmertemperatur 45 min gerührt. Dabei löst sich **5** langsam auf. Nach dem Filtrieren versetzt man mit 20 ml Ether und stellt über Nacht in den Kühlschrank: 1.6 g (80% d.Th.) gelb-braune Kristalle, Fp. 151–2°C (Aceton).

IR-Spektrum (KBr): 428 cm^{-1} w; 455w; 468w; 498w; 550w; 622w; 647m (Ph); 690s (Ph); 696sh (Ph); 732s; 768m; 843m (C—S); 905s (Ph); 926s (Ph); 1005m; 1039m (C=S); 1060s (C=S); 1086w; 1130w; 1176s (Ph); 1210s (Ph); 1274sh; 1290s (C=C); 1330s (C=C); 1404w; 1420m (C—H); 1453m (C—H); 1467m (C—H); 1585w; 1680s (C=O); 2482w; 2685m (N—H \cdots S); 2770m (N—H \cdots S); 2955m (C—H); 2985m (C—H); 3060w (C—H).

Elektronenspektrum (Aceton): 248 nm (4.4), 308 (3.9) sh, 375 (4.0) sh, 411 (4.3).

^1H -Spektrum (DMSO-D₆): Singulett, 3.75 ppm (N—H); Triplett, 1.24 (CH₃); Quartett, 3.15 (CH₂), J jeweils 3.5 Hz; Multiplett 7.6–8.2 (Ph); auf Zugabe von Trifluoressigsäure wird die (N—H)-Bande nach Bereichen höherer chemischer Verschiebung verlagert.

C16H21NS3O: Ber.: C 47.64 H 5.21 N 3.47 S 39.70.
Gef.: C 47.81 H 5.21 N 3.51 S 40.03.

4-Benzoylthio-5-methylthio-1,2-dithiol-3-thion 9

Man löst 806 mg **8** in 20 ml Aceton, gibt 1.5 ml Dimethylsulfat zu und erhitzt kurz. Beim Abkühlen kristallisiert **9**: 400 mg (64% d.Th.) gelbe Kristalle, Fp. 202°C (Lösen in Chloroform und tropfenweise Zugabe von Methanol.)

IR-Spektrum (KBr): 456 cm^{-1} w; 545w; 618w; 642m (Ph); 684s (Ph); 738w; 767m; 840m; 895s (Ph); 928w (C—S); 950m (C—S); 977w (C—S); 993w; 1009w; 1072m (C=S); 1185m (Ph); 1210s (Ph); 1268s (C=C); 1281s (C=C); 1390s (C=C); 1423w (C—H); 1450w (C—H); 1585w; 1600w; 1683s (C=O); 2977w (C—H); 3065w (C—H).

Elektronenspektrum (Chloroform): 250 nm (4.4), 328 (4.2), 423 (4.0).

^1H -Spektrum (DMSO-D₆): Singulett, 2.85 ppm (CH₃); Multiplett, 7.2–7.9 (Ph).
C11H8S3O: Ber.: C 41.77 H 2.53 S 50.63.
Gef.: C 41.67 H 2.48 S 50.45.

Chelate von 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat (dmt)

Allgemeine Vorschrift: 812 mg (1 mmol) der Dibenzoyl-Verbindung **5** werden mit 7 ml einer 2 molaren methanolischen Natriummethylat-Lösung versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend versetzt man nacheinander mit 2 ml einer konz. Ammoniak-Lösung, 10 ml Aceton und 10 ml Wasser, wobei der ausgefallene braune Niederschlag von Na₂dmt sich auflöst. Unter Röhren tropft man eine Lösung von 1 mmol Metallsalz in einer Mischung von 10 ml Wasser und 20 ml Aceton langsam hinzu. Zur Kristallisation wird eine Lösung von 744 mg (2 mmol) Tetra-n-butylammonium-iodid in 40 ml Methanol dazugegeben und mehrere Stunden bei etwa 5°C in den Kühlschrank gestellt.

(NBu₄)₄ [Ni(dmt)₂]: Nach allgemeiner Vorschrift unter Verwendung von 238 mg NiCl₂·CH₂O erhält man 700 mg (75% d.Th.) tiefgrüne Kristalle, Fp. 199–201°C (Acetonitril).

C38H72N2S10Ni: Ber.: C 48.79 H 7.70 N 3.00 S 34.24 Ni 6.28.
Gef.: C 48.92 H 7.81 N 3.06 S 34.71 Ni 6.30.

$(NBu_4)_2[Pd(dmt)_2]$: Nach allgemeiner Vorschrift unter Verwendung von 300 mg (0.92 mmol) K_2PdCl_4 in 10 ml Wasser. Nach Zugabe der Metallsalz-Lösung gibt man 20 ml Aceton zu: 540 mg (55% d.Th.) rote Kristalle, Fp. 218–20°C (Acetonitril).

$C_{38}H_{72}N_2S_{10}Pd$: Ber.: C 46.42 H 7.33 N 2.85 S 32.57.

Gef.: C 46.67 H 7.25 N 2.80 S 32.21.

$(NBu_4)_2[Pt(dmt)_2]$: Nach allgemeiner Vorschrift mit 300 mg (0.69 mmol) K_2PtCl_4 in 10 ml Wasser. Nach Zugabe der Metallsalz-Lösung weitere 20 ml Aceton zugeben: ca. 400 mg (55% d.Th.) tiefgrüne Kristalle, Fp. 203–5°C (Acetonitril).

$C_{38}H_{72}N_2S_{10}Pt$: Ber.: C 42.58 H 6.72 N 2.61 S 29.88.

Gef.: C 42.12 H 6.41 N 2.81 S 30.27.

$(NBu_4)_2[Cu(dmt)_2]$: Mit 150 mg $CuCl_2 \cdot 3H_2O$ (0.88 mmol) nach allgemeiner Vorschrift: 450 mg (55% d.Th.) braune Kristalle, Fp. 182–4°C (Acetonitril).

$C_{38}H_{72}N_2S_{10}Cu$: Ber.: C 48.54 H 7.66 N 2.98 S 34.06 Cu 6.76.

Gef.: C 48.25 H 7.46 N 3.03 S 34.35 Cu 6.85.

$(NBu_4)_2[VO(dmt)_2]$: Nach allgemeiner Vorschrift, Liganden-Lösung nach Verseifung mit 5 ml Methanol verdünnen. 217 mg $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ in 5 ml Wasser hinzugeben und danach jeweils noch 10 ml Methanol und 10 ml Aceton. Als Fällungsmittel 625 mg (2 mmol) NBu_4Br in 20 ml Methanol verwenden: 230 mg (25% d.Th.) braune Kristalle, Fp. 147–50°C (Lösen in heißem Acetonitril und Ausfällen mit Isopropanol), luft- und feuchtigkeitsstabil.

$C_{38}H_{72}ON_2S_{10}V$: Ber.: C 48.36 H 7.64 N 2.97 S 33.93.

Gef.: C 48.19 H 7.24 N 3.12 S 33.96.

LITERATURVERZEICHNIS

1. (a) S. Wawzonek und S. M. Heilman, *J. Org. Chem.*, **39**, 511 (1974); (b) G. Bontempelli, F. Magno, G. A. Mazzocchi und R. Seiber, *J. Electroanal. Chem.*, **63**, 231 (1975); (c) M. F. Hurley und J. Q. Chambers, *J. Org. Chem.*, **46**, 775 (1981).
2. (a) G. Steimecke, Dissertation 1977, KMU Leipzig; (b) G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse und E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur*, **7**, 49 (1979).
3. Mitsuaki, Narita und C. U. Pittman, Jr., *Synthesis* 1976, 489.
4. K. Hartke, Th. Kissel, J. Quante und R. Matusch, *Chem. Ber.*, **113**, 1898 (1980).
5. Kristallisiert man gleiche Teile der strukturisomeren Verbindungen 4,5-Bis(methylthio)-1,2-dithiol-3-thion und 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion aus Ethanol, so zeigt das isolierte kristalline Produkt eine Depression mit 72–74°C. Dieses stellt möglicherweise das von B. Fetkenheuer, H. Fetkenheuer und H. Lecus, *Chem. Ber.*, **60**, 2528 (1927) isolierte Produkt (Fp. 71.6°C) dar.
6. J. H. Karchmer, *Anal. Chem. of Sulfur and its Comp.* II, 525 (1972).
7. In etwa 1%iger Ausbeute ist 3,4,5-Tris(methylthio)-1,2-dithiolium-iodid von Gertrud Kiel, U. Reuter und G. Gattow, *Chem. Ber.*, **107**, 2569 (1974), durch Umsetzung von Na in HMPT mit CS_2 und nachfolgender Alkylierung mit CH_3I dargestellt worden.
8. J. A. McCleverty, *Progress in Inorganic Chemistry*, **10**, 49 (1968).
9. Molekülionen und Fragmentierungsprodukte zeigen ein korrektes Isotopenmuster.
10. C. T. Pedersen und J. Moeller, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 250 (1972).