

allen vier Verbindungen wird im Bereich von 250–800 nm ihrer gelben Farbe entsprechend eine Absorptionsbande beobachtet, die sich beim Übergang von $M = \text{Ge}$ zu $M = \text{Sn}$ ins Langwellige verschiebt.

Aus der bemerkenswerten Stabilität von (1) und (2) geht hervor, daß die Blockierung eines freien Elektronenpaares des Schwefels in Organometallsulfiden durch Komplexbildung nicht notwendig die Spaltung der Metall-Schwefel-Bindung bewirkt, und daß somit Organogermanium- und Organozinn-sulfide in gleicher Weise wie Dialkyl- oder Diarylsulfide in Übergangsmetallkomplexen als σ -Donoren auftreten können.

Arbeitsvorschrift:

In einer Bestrahlungsapparatur (Quarztauchschacht, Argon-Gegenstrom) werden 12 mmol Organometallsulfid und 12 mmol (2,6 g) Hexacarbonylchrom in 50 ml, über CaH_2 getrocknetem THF gelöst. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wird die Lösung mit einem Hg-Hochdruckbrenner^[4] bestrahlt. Leichter Unterdruck in einem zur Messung der CO-Entwicklung angeschlossenen Gasometer begünstigt die Reaktion, die nach 2 Std. Bestrahlungsdauer beendet ist; die Lösung hat sich orangegelb gefärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, und die Reaktionsprodukte (in allen Fällen hellgelbe Pulver; Ausbeuten quantitativ) lassen sich aus Pentan bei -40°C umkristallisieren.

Eingegangen am 3. September, ergänzt am 11. Oktober 1968 [Z 913]

[*] Doz. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. O. Stelzer und cand. chem. W. Gick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Vgl. E. W. Abel, R. P. Bush, C. R. Jenkins u. T. Zobel, Trans. Faraday Soc. 60, 1214 (1964).

[2] Vgl. W. Strohmeier, J. F. Guttenberger u. G. Popp, Chem. Ber. 98, 2248 (1965).

[3] E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse u. G. V. Hutson, J. chem. Soc. (London) A 1968, 687; E. W. Abel u. B. C. Crosse, ibid. A 1966, 1141, 1377; E. W. Abel, B. C. Crosse u. D. B. Brady, J. Amer. chem. Soc. 87, 4397 (1965).

[4] Quarzbrenner Q 81, Hanau.

[5] W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 (1964).

[6] H. Schumann u. O. Stelzer, Angew. Chem. 80, 318 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 300 (1968).

[7] E. O. Fischer u. R. Aman, Angew. Chem. 79, 900 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 879 (1967). S. O. Grim, D. A. Wheatland u. W. McFarlane, J. Amer. chem. Soc. 89, 5573 (1967).

Neue Bildungsweise von schwefelhaltigen Heterocyclen

Von M. G. Woronkow und A. N. Pereferkowitzsch^[*]

Arylhalogenalkane und Schwefel können bei 200–250°C zu den verschiedenartigsten schwefelhaltigen Heterocyclen reagieren^[1]. Jetzt fanden wir, daß Brom- und Jodderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe sich oberhalb 180°C ebenfalls mit Schwefel umsetzen, wobei primär Diarylpolysulfide gebildet werden:



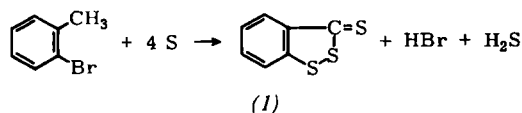
Die durch Vakuumdestillation isolierten Di- und Trisulfide entstehen wahrscheinlich teilweise durch Zerfall der höheren Polysulfide.

Zur Bindung des freiwerdenden Halogens wurde in einigen Fällen Kupfer(II)-sulfid verwendet, das unter den Reaktionsbedingungen nicht mit den Arylhalogeniden reagiert. Die

Anwesenheit von freiem Halogen oder SBr_2 vermindert die Ausbeute der Diarylpolysulfide.

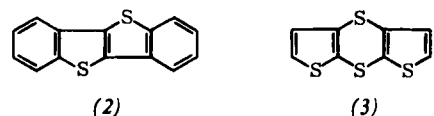
Ein Gemisch von 20,4 g (0,1 mol) Jodbenzol, 1,6 g (0,05 g-Atom) Schwefel und 4,8 g ($\approx 0,05$ mol) CuS wird 25 Std. unter Rühren gekocht (190–200°C), mit Benzol verdünnt, filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Neben 7,5 g unverändertem Jodbenzol erhält man 5,0 g eines später kristallisierenden Öls mit Thio-phenolgeruch. Nach Umkristallisieren aus n-Hexan betrug die Ausbeute an Diphenyldisulfid (Fp = 60–61°C) 3,0 g (44% Ausbeute, bez. auf umgesetztes Jodbenzol).

Bei 25-stündigem Kochen eines Gemisches von 17,1 g (0,1 mol) *p*-Bromtoluol, 1,6 g (0,05 g-Atom) Schwefel und 4,8 g ($\approx 0,05$ mol) CuS erhält man Di-*p*-tolylidysulfid vom Fp = 44–45°C (Fp = 45–48°C^[2]). Bei Einsatz der doppelten Schwefelmenge ließ sich Di-*p*-tolyltrisulfid vom Fp = 80 bis 81°C (Fp = 82°C^[2]) isolieren.



Durch Schwefelung von *o*-Bromtoluol (ohne CuS) erhält man 3*H*-Benzo[*c*]-[1,2]-dithiol-3-thion (1). Dazu wird eine Lösung von 17,1 g (0,1 mol) *o*-Bromtoluol in 30 ml *o*-Dichlorbenzol 30 Std. mit 32,0 g (1 g-Atom) Schwefel und 0,01 g Dimorpholinodisulfid gekocht. Der nach dem Erkalten ausgefallene Schwefel wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Beim Stehenlassen erhält man ein kristallisierendes Öl vom Kp = 170 bis 210°C/2 Torr, das mit Dimethylformamid vermischt und filtriert wird. Vom Filtrat wird das Dimethylformamid abgezogen; die verbleibenden roten Kristalle [2,7 g (15%) rohe Substanz vom Fp = 88–89°C] wäscht man mit Äther; nach der Reinigung schmelzen sie bei 95–96°C (Fp = 95–98°C^[2]). Die intermediäre Bildung von Di-*o*-tolylpolysulfiden wurde dünn-schichtchromatographisch belegt und durch Schwefelung von Di-*o*-tolylidysulfid bestätigt, bei der (1) in 7-proz. Ausbeute entstand.

Beim Eintropfen von *o*-Bromtoluol in ein bei 230°C siedendes Gemisch von Schwefel und *o*-Dichlorbenzol erhält man neben 1% (1) 5% Dibenzo-thieno[3,2-*b*]thiophen (2), das durch Pyrolyse von (1) entsteht^[3]. Bei 5-stündigem Erhitzen von (1) auf 260–280°C konnten dünn-schichtchromatographisch (2) und freier Schwefel nachgewiesen werden.



Auch 2-Jodthiophen reagiert mit Schwefel, jedoch tritt anscheinend Di-2-thienylsulfid als Primärprodukt auf. Daneben erhält man das bisher unbekannte Dithieno[2,3-*b*,3',2'-*e*]-[1,4]-dithiin (3) vom Fp = 88–89°C, $m/e = 228$.

Eingegangen am 27. Januar 1969 [Z 940]

[*] Prof. Dr. M. G. Woronkow und Dipl.-Ing. A. N. Pereferkowitzsch
Institut für Organische Synthese der Akademie
der Wissenschaften der Lettischen SSR
Riga 6, Aizkraukles-Straße 21 (UdSSR)

[1] M. G. Voronkov, V. E. Udre u. T. V. Lapina, 2. Organic Sulfur Symposium, Groningen 1966, Abstract of Papers, S. 38; Chim. geterocikličeskich Soedinenij 1965, 683; 1966, 527; 1967, 633, 1003; 1968, 43, 49.

[2] E. E. Reid: Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. Chemical Publishing Co., New York 1960, Bd. III, S. 100, 398, 412.

[3] B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 (1947).