

C-Atome der Pyrrolringe Winkel von 83.9°, 78.3°, 85.0° und 65.5°.

Eingegangen am 19. Juli 1977 [Z 821]

CAS-Registry-Nummern:

MoCl₂(TTP)·C₆H₆: 64024-41-5 / MoCl₂(OEP): 64044-69-5 /

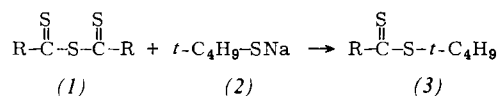
Mo=O(TTP): 64024-42-6 / Mo=O(OEP): 32125-06-7.

- [1] a) E. B. Fleischer, T. S. Srivastava, Inorg. Chim. Acta 5, 151 (1971);
b) J. W. Buchler, K. Rohbock, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 1073 (1972);
c) J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, Ann. N. Y. Acad. Sci. 206, 116 (1973); Chem. Ber. 106, 2710 (1973); d) J. F. Johnson, W. R. Scheidt, J. Am. Chem. Soc. 99, 294 (1977).
[2] W. E. Newton, D. C. Bravard, J. W. McDonald, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 553 (1975).
[3] D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003.
[4] Philips-Diffraktometer PW 1100 mit Cu-K_α-Strahlung. Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode gelöst und unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff bis zur Konvergenz verfeinert: MoCl₂N₄C₄₈H₃₆·C₆H₆, orthorhombisch, Raumgruppe F_{dd2}, a=45.159(9), b=35.671(7), c=11.199(3) Å, ρ_{ber.}=1.345, ρ_{gef.}=1.33 g/cm³ (Flotation in wäßriger ZnCl₂-Lösung), Z=16, R₁=0.052, R₂=0.063, 1977 einzigartige Daten, 1>3σ(I), 2θ<126°.
[5] B. Chevrier, Th. Diebold, R. Weiss, Inorg. Chim. Acta 19, L57-L58 (1976).
[6] J. L. Hoard in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam 1975, Kap. 8.
[7] B. M. L. Chen, A. Tulinsky, J. Am. Chem. Soc. 94, 4144 (1972); J. W. Lauher, J. A. Ibers, ibid. 95, 5148 (1973); D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., ibid. 96, 2095 (1974); R. G. Little, J. A. Ibers, ibid. 96, 4440 (1974); 97, 5363 (1975); F. S. Molinaro, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 15, 2278 (1976).

Neue aliphatische thioacylierende Reagentien; *tert*-Butylester aliphatischer Dithiocarbonsäuren über Bis-(thioacyl)sulfide

Von Shinzi Kato, Takashi Takagi, Tomonori Katada und Masateru Mizuta^[*]

Sterisch gehinderte Ester von Carbonsäuren oder Monothiocarbonsäuren werden am besten aus Alkalimetall-alkoholaten bzw. -thiolaten mit Acylhalogeniden oder Anhydriden dargestellt. Für die Synthese der Dithio-Analoga, speziell der Ester vom Typ (3), R=Alkyl, war diese Methode jedoch nur begrenzt brauchbar, da aliphatische Thioacylchloride



R = Alkyl

schwer zugänglich sind und aliphatische Bis(thioacyl)sulfide (1) nicht zur Verfügung standen. Wir konnten jetzt die Verbindungen (1) wie die aromatischen Analoga^[1] aus der aliphatischen Dithiocarbonsäure und Dicyclohexylcarbodiimid, jedoch unterhalb -5°C, darstellen (siehe Tabelle 1).

Mit diesen Thioanhydriden (1) und mit dem Thiolat (2) gelang die Synthese der sterisch gehinderten Ester vom Typ (3). Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Strukturen der Verbindungen (1) und (3) sind mit den Ergebnissen der Elementaranalyse sowie den IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren in Einklang. Die n→π*-Bande von (3) ist gegenüber derjenigen von sterisch nicht gehinderten aliphatischen Dithioestern um 17–18 nm bathochrom verschoben.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3b): Eine Lösung von 2.24 g (20 mmol) (2) in 10 ml wasserfreiem Ethanol wurde innerhalb von 30 min in eine eiskalte Lösung von 2.06 g (10 mmol) (1b) (vgl. ^[1]) in 70 ml wasserfreiem *n*-Hexan getropft. Danach wurde die Lösung 5 h bei Raumtemperatur gerührt, mit kaltem Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation des Rückstandes ergab analytisch reines *tert*-Butyl-dithioisobutyrat (3b), eine orange Flüssigkeit, in 20 % Ausbeute.

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 819a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 64035-98-9 / (1b): 64035-95-6 / (1c): 64056-84-4 / (2): 29364-29-2 / (3a): 64035-82-1 / (3b): 64035-83-2 / (3c): 64035-84-3.

- [1] S. Kato, T. Katada, M. Mizuta, Angew. Chem. 88, 844 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 766 (1976).

(2,4-Diisopropyl-1,3-dithietan-2,4-diyl)bis(dithioisobutyrat), ein dimeres Bis(thioacyl)sulfid

Von Shinzi Kato, Akira Hori, Takashi Takagi und Masateru Mizuta^[*]

In früheren Arbeiten^[1] haben wir die Isolierung von Bis-(thioacyl)sulfiden (1) beschrieben (Schema 1, Weg A), die als Zwischenstufen der Cyclisierung von Dithiosäuren zu He-

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen vom Typ (1) und (3). IR (unverdünnt) für alle Verbindungen [außer (1b)] $\tilde{\nu}$ =1220 cm⁻¹.

	(1a)	(1b)	(1c)	(3a)	(3b)	(3c)
R	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉
Ausb. [%]	94	93	92	16	20	18
Kp [°C/Torr]				51–53/4	73–75/4	85–86/7
UV/VIS λ _{max} (ε _{max})						
[nm] [a] π*	349 (11600)	351 (12000)	349 (10800)	306 (12950)	305 (11900)	306 (10200)
n→π*	516 (20)	517 (23)	516 (18)	478 (16)	478 (14)	478 (17)
¹ H-NMR [b]		1.39 (d, 12H, CH ₃), 3.70 (m, 2H, CH)		0.95 (t, 3H, CH ₃), 2.0–1.3 (m, 2H, CH ₂), 2.87 (t, 2H, CH ₂)	1.24 (s, 6H, CH ₃), 3.32 (m, 1H, CH)	0.95 (t, 3H, CH ₃), 1.9–1.2 (m, 4H, CH ₂), 2.90 (t, 2H, CH ₂)

[a] In Cyclohexan.

[b] (1b) in CCl₄, (3a)–(3c) in CDCl₃. Signale (Singulets) der *tert*-Butylgruppen: (3a) und (3c): δ=1.57, (3b): δ=1.58.

[*] Prof. Dr. S. Kato [°], T. Takagi, T. Katada, Prof. Dr. M. Mizuta
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University
Kagamihara, Gifu 504 (Japan)

[°] Korrespondenzautor.

[*] Prof. Dr. S. Kato [°], A. Hori, T. Takagi, Prof. Dr. M. Mizuta
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University
Kagamihara, Gifu 504 (Japan)

[°] Korrespondenzautor.