

Dieter Seebach, Karl-Heinz Geiß, Albert K. Beck, Birgit Graf und Hermann Daum

Herstellung von Polyalkylmercapto- und Polyarylmercapto-methanen, -äthanen und -äthylenen aus metallierten Orthotrithioameisensäureestern^{1,2)}

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe (T. H.) und dem Fachbereich Chemie der Universität Gießen

(Eingegangen am 2. Mai 1972)

Aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Thiole liefern in Gegenwart von Lewis-Säure mit Orthoameisensäure-trimethylester in guten Ausbeuten die offenkettigen, monocyclischen und bicyclischen Trithioester **4a–s** und **8**. Methoden zur gezielten Herstellung von Derivaten mit zwei verschiedenen RS-Gruppen werden beschrieben. Die Orthotrithioester werden bei -70° in THF durch Butyllithium quantitativ zu **1** metalliert. Aus den Metallderivaten **1** und Methyljodid entstehen die 1.1.1-Tris-mercapto-äthane **5**. Zerfall von **1** liefert die Tetrakis-mercapto-äthylene **6**; die alkylsubstituierten Verbindungen **1** zerfallen schon bei Temperaturen zwischen -50 und -20° ; um Tetrakis-arylmercapto-äthylene herzustellen, muß man die entsprechenden Verbindungen **1** mit Cyclohexenoxid „zersetzen“. Thiolierungen von metallierten Formaldehyd-dithioacetalen und Orthotrithioameisensäureestern mit Disulfiden führen zu den Tetrakis-mercapto-methanen **7**, **9**, **17**, **18** und **19**.

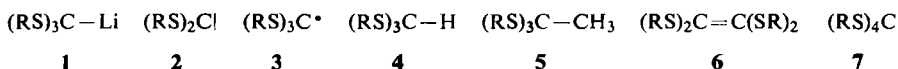
Preparation of Polyalkylthio- and Polyarylthiomethanes, -ethanes and -ethylenes from Metalated Orthotrithioformates^{1,2)}

Aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic thioles are converted to orthotrithioesters in good yields by treatment with trimethyl orthoformate in the presence of Lewis acids; open chain, monocyclic and bicyclic derivatives **4a–s** and **8** are prepared. Methods for the unambiguous synthesis of trithiomethanes with two different RS-groups are described. Metalated orthotrithioformates **1** are obtained from **4** and *n*-butyllithium in THF at -70° as shown by quantitative isolation of the 1.1.1-trithioethanes **5** after reaction with iodomethane. The organometallic compounds **1** decompose to give tetrakisthioethylenes **6**. Decomposition takes place „thermally“ between -50 and -20° in the case of open chain alkyl derivatives **1** while the aryl analogs must be „decomposed“ with cyclohexene epoxide. The tetrakisthio-methanes **7**, **9**, **17**, **18** and **19** are prepared from metalated formaldehyde dithioacetals or orthotrithioformates and disulfides.

¹⁾ Die vorliegende Arbeit ist ein Teil der Habilitationsschrift von D. Seebach, Univ. Karlsruhe 1969, der Diplomarbeit (Univ. Karlsruhe 1971) und der Doktorarbeit (Univ. Gießen) von K.-H. Geiß.

Vorläufige Mitteil.: D. Seebach, *Angew. Chem.* **79**, 468 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 442 (1967).

Metallierte Orthotrithioameisensäureester **1**¹⁾, deren präparative Verwendung zur nucleophilen Carboxylierung²⁾, deren Zerfall über Carbene **2**^{3,4)} und deren Umwandlung in Vorläufer zur Erzeugung von Radikalen **3**⁵⁾ uns seit einiger Zeit beschäftigt, waren zu Beginn unserer Arbeiten nur mit R = CH₃, C₂H₅ und C₆H₅ und nur in flüssigem Ammoniak



als Lösungsmittel untersucht worden^{6,7)}. Wir konnten im Falle von **1**, R = C₆H₅, zeigen, daß sich THF als Lösungsmittel besser eignet, und daß das studierte Carbenoid ungewöhnliche Eigenschaften besitzt⁴⁾, deren Abhängigkeit von der Art der Substituenten Ziel weiterer Untersuchungen war. Es wird hier über die Darstellung von Orthoestern **4** mit den verschiedenartigsten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Gruppen R, über die Erzeugung entsprechender Lithiumverbindungen **1** und deren Umwandlung in Orthoessigester **5** (mit CH₃J), Tetrakis-mercapto-äthylene **6** (durch Zerfall) und Orthokohlensäureester **7** (mit Disulfiden RSSR) berichtet.

A) Herstellung der Orthotrithioameisensäureester **4**

1. Mit drei gleichen Gruppen R

Durch die hohe Nucleophilie der Mercaptane sind Orthotrithioester allgemein leichter zugänglich als die Sauerstoffanalogen: sie bilden sich unter Säurekatalyse aus Thiolen und freien Carbonsäuren^{8,9)}, Estern^{6,9-13)}, Amid^{10,14)}, Säurechloriden¹⁵⁾ und Orthoestern¹⁶⁾; Haloforme und Alkalimercaptide setzen sich nicht in guten Ausbeuten zu Orthotrithioameisensäureestern um^{11,17)}.

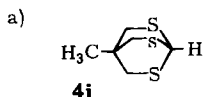
- 3) D. Seebach und A. K. Beck, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1540 (1969).
- 4) D. Seebach, Chem. Ber. **105**, 487 (1972).
- 5) D. Seebach, A. K. Beck und H. B. Stegmann, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 1933; D. Seebach, H. B. Stegmann und A. K. Beck, Angew. Chem. **83**, 534 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 500 (1971).
- 6) A. Fröling und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 1009 (1962).
- 7) J. Hine, R. P. Bayer und G. G. Hammer, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1751 (1962).
- 8) J. Houben und K. Schultze, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 3235 (1911).
- 9) D. H. Geske und M. V. Merritt, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6921 (1969).
- 10) B. Holmberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1740 (1907).
- 11) J. J. Backer und P. L. Stedehouder, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, 437 (1933).
- 12) J. D. Kendall und I. R. Mayer, J. chem. Soc. [London] **1948**, 687.
- 13) A. Schönberg und K. Praefke, Chem. Ber. **99**, 2376 (1966).
- 14) B. P. Fedorov und F. M. Stoyanovich, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. **1960**, 1828, C. A. **55**, 14298 (1961).
- 15) J. F. Arens und Mitarbb., Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 847 (1957); **78**, 354 (1959).
- 16) 16a) W. R. H. Hurlley und S. Smiles, J. chem. Soc. [London] **1926**, 2263; 16b) W. v. E. Doering und L. K. Levi, J. Amer. chem. Soc. **77**, 509 (1955); 16c) S. Oae, W. Tagaki und A. Ohno, Tetrahedron [London] **20**, 417, 427, 437 (1964); 16d) C. Feugeas und D. Ollschwang, Bull. Soc. chim. France **1969**, 325.
- 17) 17a) S. Gabriel, Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 185 (1877); 17b) P. Claesson, J. prakt. Chem. [**2**] **15**, 174, 193 (1877); 17c) J. Hine, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2438 (1950); **78**, 479 (1956); 17d) J. Hine und J. Porter, ebenda **82**, 6118 (1960).

Wir verwendeten zur Herstellung der Verbindungen **4a**–**s** die „Umesterungsmethode“ (1,4,16):



	R		R
4a	CH ₃	4j	C ₆ H ₅
b	(CH ₃) ₂ CH	k	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄
c	<i>n</i> -C ₄ H ₉	l	<i>m</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄
d	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	m	<i>o</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄
e	<i>t</i> -C ₄ H ₉	n	<i>p</i> -tert.-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄
f	Cyclohexyl	o	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂
g	H ₂ C=CH-CH ₂	p	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄
h	C ₆ H ₅ CH ₂	q	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄
i	a)	r	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄
		s	Naphthyl ⁻⁽²⁾

Die Buchstaben gelten auch für die gleiche Gruppen R tragenden Verbindungen **1**, **5**, **6** und **7** zur Bezeichnung von R.



Flüssige Thiole wurden rein [Methode (1)], feste in Chloroform [Methode (2)] mit dem Orthoester gemischt. Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas [Methode (a)] bis zur Sättigung oder Zugabe von Bortrifluoridätherat [Methode (b)] bewirkte den OCH₃/SR-Austausch. Bei sterisch wenig anspruchsvollen Gruppen R liegt obiges Gleichgewicht ganz auf der Seite der Thioverbindung **4** (R = CH₃; 97% Ausb.). Die Produkte der Umsetzungen scheiden sich häufig kristallin ab, was das Gleichgewicht ebenso nach rechts verschiebt wie die oft beobachtete Phasentrennung des Produktes vom gebildeten Methanol, das sich mit dem Katalysator sättigt. Unumgesetztes Thiol kann nach der Reaktion durch Extraktion mit Alkali zurückgewonnen werden. In den Tabellen 1 und 3 sind nähere Angaben über die Produkte gemacht; Tab. 1 enthält auch die chemischen Verschiebungen der einzelnen Wasserstoffe am Orthoester-C-Atom im NMR-Spektrum; bemerkenswert ist der große Einfluß von Substituenten am Benzolring der Arylderivate auf diese Verschiebung; er ist bedeutend stärker als bei Triarylmethanen¹⁸⁾.

2. Mit verschiedenen Gruppen R

Diesen Typ von Orthotrithioameisensäureestern konnten wir gezielt nur schwer herstellen. Ein präparativ wertvoller²²⁾ Vertreter fiel uns in die Hände, als wir das bifunktionelle Propandithiol-(1.3) unter den in A 1. angegebenen Bedingungen mit Orthoameisensäure-trimethylester umsetzten: es bildete sich fast quantitativ das 3 : 2-Produkt **8** (vgl. das analoge Dithiolan^{16a)}).

¹⁸⁾ H. Kessler, A. Moosmayer und A. Rieker, Tetrahedron [London] **25**, 287 (1969).

Tab. I. Herstellung der Orthotrithioameisensäureester 4 aus Orthoameisensäure-trimethylester und ihre NMR-Spektren (Analysen, IR- und UV-Spektren siehe Tab. 3)

4	Methode ^{a)}	Reaktionszeit bei 25° [Tage]	Ausb. [%]	Schmp. bzw. Sdp./Torr (umkrist. aus)	¹ H-NMR-Spektren ^{c)} , τ [ppm], J [Hz] LM ^{b)}	(-S) ₃ C-H-Singulett sonstige Signale
a	(2a)	3-5	a: 97 b: 90	96-98°/10 (<i>n</i> _D ²⁰ = 1.5770) (Lit. ¹³⁾ : 103°/12.5)	b	5.36 CH ₃ : 7.84 (s)
b	(1a)	4	a: 90 b: 78	90/1.1 (Lit. ⁹⁾ : keine Angabe)	b	5.16 CH ₃ : 8.73 (d, 6.7) CH: 6.80 (sep. 6.7)
c	(1a)	3	a: 90 b: 82	103-104°/0.015 (Lit. ^{16d)} : 133°/0.07)	b	5.23 CH ₃ : 9.1 (m) -[CH ₂] ₂ -: 8.5 (m) CH ₂ S: 7.3 (t, 7.0)
d	(1a)	3	a: 90 b: 83	86°/0.15 (Lit. ¹⁴⁾ : 133°/1)	b	5.32 CH ₃ : 9.02 (d, 6.3) CH: 8.2 (m) CH ₂ S: 7.45 (d, 6.3)
e	(1a)	30	b: 28	59.5-60.5° (Äthanol) (Lit. ¹⁰⁾ : 64.5°)	b	4.94 CH ₃ : 8.63 (s)
f	(1a)	4	a: 81 b: 76	39.2-40.0° (Äthanol)	b	5.13 CHS: 7.1 (m) restliche H: ~8.5 (m)
g	(1a)	2	a: 94 b: 57	75.5°/0.17 (Lit. ⁸⁾ : nicht rein erhalten)	b	5.42 H ₂ C=: 4.95 (m) CH: 4.25 (m) CH ₂ S: 6.76 (m)
h	(1a)	2	a: 94 b: 85	102.2-103.2° (Äther) (Lit. ¹²⁾ : 103°)	b	5.92 CH ₂ : 6.42 (s)
i	(2b)	0.3 (Rückfluß)	a: 55 b: 35	131.8-132.2° (Cyclohexan) (Lit. ^{16b,19)} : 130.5-131°)	a	5.33 CH ₃ : 8.78 (s) CH ₂ : 7.00 (s)
j	(1b)	4	a: 84 b: 70 c: 90	40.0-40.5° (Äthanol) (Lit. ⁶⁾ : 40-40.4°)	b	4.64
k	(2a)	3	a: 60 b: 43 c: 80	110-111° (Äthanol oder Cyclohexan) (Lit. ^{17c)} : 108-109°)	a	4.69 CH ₃ : 7.68 (s)
l	(1b)	4	a: 90 b: 79	Öl, an Silicagel chromatographiert	a	4.60 CH ₃ : 7.74 (s)
m	(1b)	4	a: 30 b: 25 c: 45	48.2-49.0° (Äthanol)	b	5.00 CH ₃ : 7.83 (s)
n	(1b)	4	a: 93 b: 72	97.6-98.4° (Äthanol)	a	4.69 CH ₃ : 8.71 (s)
o	(2a)	5	a: 40 b: 11	163-164° (n-Heptan)	a	5.45 o-CH ₃ : 7.84 (s) p-CH ₃ : 7.78 (s)
p	(2a)	5	a: 50 b: 39 c: 89	60.5-61.5° (Äthanol) (Lit. ^{16d)} : keine Angabe)	a	4.92 CH ₃ O: 6.24 (s)
q	(2a)	4	a: 45 b: 28 c: 48	43.6-44.6° (Methanol) (Lit. ^{16d,20)} : keine Angabe)	b	4.90
r	(2a)	7	a: 60 b: 50 c: 90	109-110° (Cyclohexan) (Lit. ²¹⁾ : 111-112°)	a	4.70
s	(2a)	6	a: 70 b: 53	89.2-90.4° (Cyclohexan)	a	4.24

^{a)} Methode (1a): ohne Lösungsmittel, HCl; Methode (1b): ohne Lösungsmittel, BF₃-Ätherat; Methode (2a): in Chloroform, HCl; Methode (2b): in Chloroform, BF₃-Ätherat. Ausbeuten a: roh, b: rein, c: rein, berechnet auf nicht zurückgewonnenes Mercaptan.

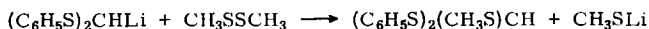
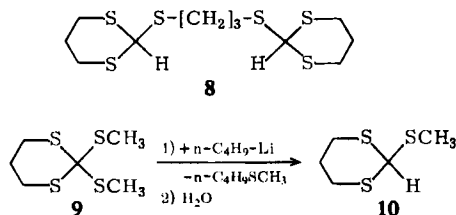
^{b)} Lösungsmittel für NMR-Spektren a: CDCl₃ b: CCl₄.

^{c)} Die Spektren der folgenden Verbindungen finden sich in dem Katalog „Sadtler Standard NMR-Spectra“, 1970; 4j (Nr. 8514 M), 4n (Nr. 9487 M), 4o (Nr. 9036 M), 4p (Nr. 8512 M), 4r (Nr. 8518 M).

¹⁹⁾ G. Binsch und G. R. Franzen, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3999 (1969).

²⁰⁾ Dipolmoment dieser Substanz: C. Pigenet, G. Jeminet und H. Lumbroso, C. R. Ser. C. **269**, 1587 (1969).

²¹⁾ F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. **396**, 1 (1913).



11

Die Abspaltung^{4,23)} einer RS-Gruppe aus dem Orthotetrathiokohlen säureester **9** (s. S. 3288) erfolgte selektiv unter Erhalt des Dithiangerüsts zu **10**. Bei entsprechenden offenkettigen Kohlen säurederivaten gelang so keine gezielte Spaltung.

Schließlich konnten wir in >90% Reinheit den gemischten Orthoester **11** durch Versetzen von überschüssigem Dimethyldisulfid mit Bis-phenylmercapto-methyl-lithium²⁴⁾ darstellen (1:1-Umsetzungen dieser Art s. S. 3288). Bei der Reinigung der Verbindungen **8**, **10** und **11** durch Umkristallisation bzw. Destillation kann Austausch der Gruppen zu „wüsten Gemischen“ eintreten (vgl. Ligandenaustausch zwischen den Carbenoiden **1j** und **1k**⁴⁾).

B) Tris-alkyl- und -arylmcapto-methylithium-Verbindungen 1

1) Herstellung der Lösungen in THF

Wie für das Tris-phenylmercapto-methan beschrieben⁴⁾, lassen sich auch die im Teil A angeführten Orthoameisensäureester **4** in THF (0.1–0.3 *m* Lösungen) bei –80° mit *n*-Butyllithium quantitativ metallieren; Ausnahmen sind: das Allylderivat **4g** und die Benzylverbindung **4h**, bei welchen unter diesen Bedingungen auch an den α -SCH₂-Gruppen Metallierung erfolgt, der Mesitylester **4o**, bei dem eine noch nicht genauer untersuchte Ausweichreaktion eintritt und die tert.-Butylverbindung **4e**, die unter den verwendeten Metallierungsbedingungen (*n*-Butyllithium –80 → +20°) unverändert blieb. Die Lösungen der Lithiumverbindungen **1** sind gelb bis gelbgrün. Deuteriolysiert man einige Minuten nach beendeter Zugabe des Butyllithiums, so ist im NMR-Spektrum des zurückgewonnenen Orthoesters das Signal des einzelnen Protons (s. Tab. 1) verschwunden.

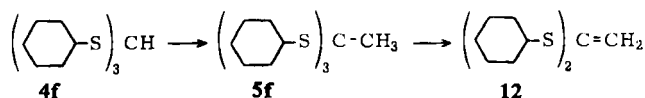
2) Methylierung zu Orthotrithioessigsäureestern 5

Fügt man die äquimolare Menge Methyljodid bei –78° zu, so werden die Lösungen von **1** innerhalb von maximal 15 Min. farblos: es entstehen quantitativ die Äthane **5** (s. Tabelle 4 im exp. Teil). Beim Erhitzen dieser Verbindungen im Vakuum spaltet sich – besonders in Gegenwart von Säuren⁶⁾ – unter Bildung von Keten-thioacetalen Thiol ab; so erhielten wir beim Versuch der Destillation des Cyclohexyl-derivates **5f** das Äthylen **12**.

²²⁾ D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17; R. M. Carlson und P. M. Helquist, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 173; P. Stütz und P. A. Stadler, *Helv. chim. Acta* **55**, 75 (1972).

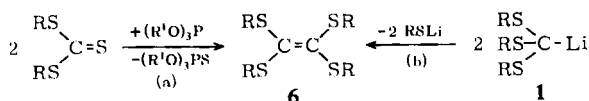
²³⁾ G. A. Wildschut, H. J. T. Bos, L. Brandsma und J. F. Arens, *Mh. Chem.* **98**, 1043 (1967).

²⁴⁾ E. J. Corey und D. Seebach, *J. org. Chemistry* **31**, 4097 (1966).



3) Zerfall der Tris-mercapto-methylithium-Verbindungen 1 und Darstellung von Tetrakis-mercapto-äthylenen 6

Tetrakis-mercapto-äthylene 6 sind — im Vergleich mit den Sauerstoff- und Stickstoffanalogen^{25,26} — unerwartet inerte Verbindungen²⁷). Sie entstehen bei den verschiedenartigsten Prozessen über anionische^{4,6,7}), radikalische^{5,27-29}) und kationische³⁰) Zwischenprodukte sowie durch α -Eliminierung aus Dithiocarbonatosylhydrazonen³¹) und Trithiocarbonaten^{27c, 32}); zur präparativen Gewinnung verwendete man bisher bevorzugt die zuletzt genannte Reaktion (a):



Aus den folgenden Abschnitten geht hervor, daß man die Äthylene 6 in hohen Ausbeuten erhält, wenn man die metallierten Orthotrithioameisensäureester 1 zerfallen läßt [Weg (b)]. Wir stellten dabei einen großen Unterschied in der Stabilität zwischen den Alkyl- und den Aryl-Verbindungen 1 fest: letztere zerfallen, wie schon für das Phenylderivat 1j gefunden⁴), mit präparativ brauchbarer Geschwindigkeit nur durch Zusatz eines geeigneten Elektrophils wie Cyclohexenoxid, welches das neben 6 entstehende Thiophenolat abfängt. Es werden hier lediglich die qualitativen und präparativen Befunde des Zerfalls 1 \rightarrow 6 beschrieben, über kinetische Messungen^{1,3}) wird getrennt berichtet werden.

a) Alkylderivate 6

Aus den Versuchen mit 1a (Kalium statt Lithium)⁷) und der entsprechenden Äthylverbindung (Lithium und Natrium)⁶) in flüssigem Ammoniak kann man nur wenig über die Stabilität der Trithiocarbanionen aussagen.

- 25) N. Wiberg, *Angew. Chem.* **80**, 809 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 766 (1968).
 26) R. W. Hofmann, *Angew. Chem.* **80**, 823 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 754 (1968); *Angew. Chem.* **83**, 595 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 529 (1971).
 27) 27a) D. L. Coffen, *Rec. chem. Progr.* **30**, 275 (1969); 27b) D. L. Coffen, I. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett und N. D. Canfield, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 2258 (1971); 27c) W. Adam und J.-Ch. Liu, *Chem. Commun.* **1972**, 73, und in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
 28) J. F. Harris jr., *J. org. Chemistry* **32**, 2063 (1967).
 29) K. Uneyama, T. Sadakage und S. Oae, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 5193.
 30) 30a) H. Prinzbach, H. Berger und A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **77**, 453 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 435 (1965); H. Prinzbach, E. Futterer und H. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **78**, 492 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 513 (1966); 30b) W. P. Trucker und G. L. Roof, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2747; 30c) R. A. Olofson, S. W. Walinsky, J. P. Marino und J. L. Jernow, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6554 (1968).
 31) U. Schöllkopf und E. Wiskott, *Angew. Chem.* **75**, 725 (1963); *Liebigs Ann. Chem.* **694**, 44 (1966); D. M. Lemal und E. H. Bannitt, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 245.
 32) E. J. Corey und R. A. E. Winter, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2677 (1963); E. J. Corey, F. A. Carey und R. A. E. Winter, *ebenda* **87**, 934 (1965); E. J. Corey und G. Märkl, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 3201.

Wir überführten Kölbchen mit 0.10 *m* Lösungen von **1a, b, c, d** und **f** aus dem -80° -Bad, in dem laut Deuteriolyse (Abschnitt B1) und Methylierung (Abschnitt B2) noch kein Zerfall eingetreten war, in die auf -39.0° gehaltene Badflüssigkeit eines Kryostaten und hydrolysierten 10–15 Min. später. Die Aufarbeitung unter Argonatmosphäre, bei der mit Alkali das entstandene Thiol entfernt wurde, lieferte ein Gemisch aus Orthoester **4** und Äthylen **6**. Integration der α -SCH-, -CH₂- bzw. -CH₃-Protonensignale von **4** und **6**³³⁾ und des (RS)₃CH-Signals von **4** im NMR-Spektrum ergab das Verhältnis der beiden Verbindungen, aus dem sich der Prozentsatz an noch vorhandenem Li-Derivat **1** berechnen ließ:

1 , R =	Zeit im -39° -Bad [Min.]	noch vorhandenes 1 [%]
Methyl-	13	98
	400	50
Isopropyl-	15	55
n-Butyl-	10	62
Isobutyl-	11	51
Cyclohexyl-	16	14

Daraus folgen zwei wichtige Tatsachen:

1. Die Alkylderivate **1** zerfallen bei um $80-100^{\circ}$ tieferen Temperaturen als das Phenylanaloge **1j**; die Halbwertszeit von **1**, R = CH₃, bei -40° beträgt etwa 7 Stdn., die von **1**, R = C₆H₅, bei $+20^{\circ}$ über 100 Stdn.⁴⁾ (unter sonst gleichen Bedingungen wie Lösungsmittel und Konzentration).

2. Je sperriger die Alkylgruppe R in **1** ist, desto instabiler wird die Lithiumverbindung, **1f** ist schon mit Halogencarbenoiden vergleichbar.

Eine Deutung (sterische, mesomere oder induktive Effekte?) der enormen Unterschiede zwischen **1**, R = Phenyl, Methyl und Cyclohexyl möchten wir uns bis zum Vorliegen der Ergebnisse von kinetischen Untersuchungen, vor allem mit substituierten Phenylverbindungen **1**, vorbehalten.

Zur Herstellung der Äthylene **6**, R = Alkyl, verschließt man Gefäße mit Lösungen von **1** bei -80° sorgfältig unter Inertgas und läßt sie über Nacht in einem Kühlschrank stehen. Aufarbeitung liefert, wie aus Tab. 2 ersichtlich, die Äthylene in hohen Ausbeuten.

b) Cyclische und bicyclische Derivate

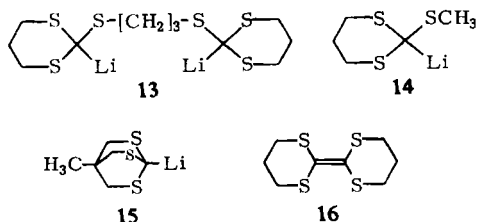
Die Dithiane **8** und **10** und der Bicyclus **4i** liefern die Lithiumderivate **13**, **14** und **15** (wie unter B1 beschrieben). **15** erweist sich als hervorragendes Nucleophil, das – im Gegensatz zu den offenkettigen Lithiumverbindungen **1** – z.B. mit 2-Jod-propan und Cyclohexanon in guter Ausbeute unter C–C-Verknüpfung reagiert (s. Beschreibung der Versuche, CH(CH₃)₂, CH(OH)C₆H₅, 1-Hydroxy-cyclohexyl, C(OH)(C₆H₅)₂, CO₂C₂H₅ statt Li in **15**). **14** (und **13**) zerfällt überwiegend unter Erhalt des Dithian-

³³⁾ Außer bei den SCH₃-Verbindungen liegen die von **4** und **6** herrührenden Signale der α -SCH_n-Protonen (s. Tab. 1) für getrennte Integration zu nahe beieinander.

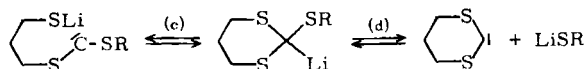
Tab. 2. Zerfall der Tris-mercapto-methylithium-Verbindungen **1** in Tetrakis-mercapto-äthylene **6** (Analysen, IR- und UV-Spektren siehe Tab. 5)

Äthylen 6 (bzw. 16)	Zerfalls- Bedingungen ^{a)}	Ausb. [%]	Schmp. (Lösungsmittel zur Umkristallisation)
a	A	95	60–61° (Methanol/Wasser) (Lit. ¹¹): 59–61.5°
b	A	73	82.2–83.2° (Äthanol/Wasser) (Lit. ⁹): 82.5–84.0°
c	A	95	Sdp. _{0.007} 150–155°
d	A	71	34.0–34.7° (Äthanol)
f	A	76	130.6–131.6° (Essigsäure-methyl- ester/Äthanol/Wasser)
16	B	80	141.4–142.4° (Benzol/Pentan) (Lit. 2, 27b): 140.8–141.6°, 140–142°
k	C	81	200.5–201.5° (Benzol, Dioxan, Cyclohexan oder Mischungen) (Lit. ³⁴): ohne Angabe
l	C	72	93.8–94.8° (Benzol/Pentan)
m	C	68	206.4–207.2° (Benzol)
n	C	84	157.5–159.0° (Pentan, Äthanol oder Äthanol/Benzol)
p	C	80	92.8–93.4° (Cyclohexan)
q	C	72	137.0–137.6° (Cyclohexan)
r	D	75	205.2–207.6° (Benzol)
s	C	64	217.6–218.6° (Chloroform)

^{a)} A: in 15 Stdn. von –78 auf +20°, B: in 4 Stdn. von –78 auf +20°, ca. 15 Stdn. bei +20°, C: 1 Mol Cyclohexenoxid zugesetzt und 24 Stdn. bei 20° belassen, D: Li-Derivat zu 3 Mol Cyclohexenoxid in siedendem THF gegeben.



systems: es entsteht bei –25° in 20 (10) Stdn. das Äthylen **16** in 80 (65)% Ausbeute. **15** ist bedeutend stabiler: deuteriolysiert man eine Lösung nach 24 Stdn. bei –30°, so erhält man den deuterierten Bicyclus **4i-d₁** mit 98% Ausbeute zurück, nach 24 Stdn. bei +25° haben sich erst 65% zersetzt. Diese Ergebnisse – Erhalt des Dithiangerüsts beim Zerfall von **13** und **14** und erhöhte Stabilität von **15** – lassen sich plausibel erklären, wenn man Gleichgewichte (c) und (d) annimmt³⁴). Die intramolekulare Rückreaktion zum C-Metallderivat in (c) sollte begünstigter sein als die intermole-

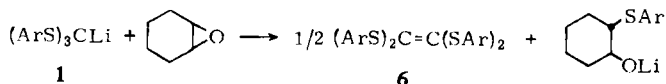


³⁴⁾ W. E. Truce und R. Kassinger, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6450 (1958).

kulare Rekombination in (d), daher hauptsächlich Bildung von **16**, dem Folgeprodukt des cyclischen Carbens; im Bicyclus **15** sind alle drei RS-Gruppen intramolekular „verankert“, die Rückreaktion nach (c) gewinnt gegen bimolekulare Folgereaktionen, also langsamerer Zerfall von **15**.

c) Arylderivate **6**

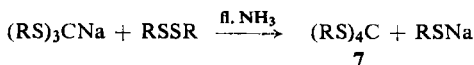
An der unsubstituierten Stammverbindung **1j** hatten wir gezeigt⁴⁾, daß der Zerfall in das Äthylen **6j** selbst bei Raumtemperatur für präparative Zwecke zu langsam eintritt. Zur Herstellung der arylsubstituierten Tetrakis-mercapto-äthylene nutzten wir daher den beschleunigenden Einfluß von Cyclohexenoxid aus:



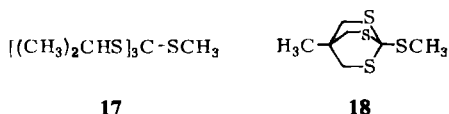
Die bei der Aufarbeitung neben den Äthylenen anfallenden *trans*-2-Arylmercapto-cyclohexanole-(1) sind meist flüssig und immer besser pentanlöslich, so daß die Abtrennung keine Schwierigkeiten bereitet. Die in Tab. 2 angegebenen Ausbeuten zeigen, daß man bei Verwendung äquimolarer Mengen von Epoxid nach 24 Stdn. bei 25° auf über 75% kommt, bei Epoxidüberschuß und erhöhter Temperatur sogar bis 90% (Spektrn und Analysen s. Tab. 5 im exp. Teil).

d) Tetrakis-mercapto-methane **7** mit gleichen und verschiedenen Gruppen R

Arndt erhielt erstmals Ester der Orthotetrathiokohlensäure aus Dinitroso-isothioharnstoffen^{11,21,35)}. Über Tris-mercapto-carbonium-Ionen verlaufende Methoden sind entweder aufwendig^{30b, 36)} oder nur zur Herstellung bestimmter Typen von **7** gut geeignet³⁷⁾. Arens und Fröling^{6,23)} erhielten Tetrakis-mercapto-methane nach der Gleichung



Wieder erreicht man eine wesentliche Ausbeutesteigerung, wenn man die Lithiumverbindungen **1** in THF bei -80° mit Disulfiden umsetzt, wie wir am Beispiel des metallierten Phenylesters **1j** feststellten⁴⁾. Man erhält so auch die Methane **7a** und **r**, vor allem aber eignet sich diese Methode zur Synthese von „gemischten“^{4,21,35)} Tetrakis-mercapto-methanen, z. B. **17** und **18**, mit zwei verschiedenen RS-Gruppen im Verhältnis 3 : 1.

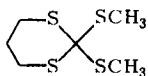
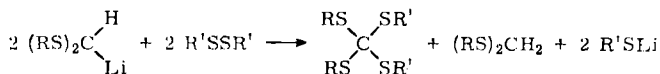


Wegen der viel größeren Acidität von Orthotrithioameisensäureestern verglichen mit Formaldehyd-thioacetalen sind 2 : 2-gemischte Kohlensäurederivate wie **9** und **19** nach folgender allgemeiner Gleichung zugänglich:

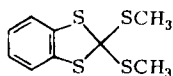
³⁵⁾ ^{35a)} F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. **384**, 322 (1911); ^{35b)} J. J. Backer und P. L. Stedehouder, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, 923, 1039 (1933).

³⁶⁾ W. P. Tucker und G. L. Roof, J. org. Chemistry **33**, 3333 (1968).

³⁷⁾ D. L. Coffen, J. heterocycl. Chem. **7**, 201 (1970).



9



19

Für die Ausbeuten und physikalischen Daten der hergestellten Orthokohlensäureester sei auf den experimentellen Teil hingewiesen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung, Herrn *E. Buschmann* für Mitarbeit bei der Darstellung von **19**, Herrn *E. Matern* bei der von **4s**, **5s** und **6s**.

Beschreibung der Versuche

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: IR mit Beckman Infracord 8 und Perkin Elmer 225, NMR mit Varian A-60, A-60 A oder A-56/60-A und Jeol Minimar 100, UV mit Beckman DK-2.

Die Multiplizitäten von NMR-Signalen werden mit den Buchstaben s, d, t, q, sep und m angegeben.

Einzelheiten über die Reinigung von Lösungsmitteln und Reagenzien wurden an anderer Stelle⁴⁾ mitgeteilt.

Orthotrithioameisensäureester

1) **4** und **8** aus *Thiolen* und *Orthoameisensäure-trimethylester*: Im folgenden werden drei allgemeine Methoden und die Darstellung von **8** beschrieben. Die kommerziell nicht zugänglichen Thiophenole wurden aus den entsprechenden Aromaten durch Chlorsulfonierung und Reduktion oder aus den Phenolen nach der *Kwart-Newman-Methode*^{3b)} hergestellt. In den Tabellen 1 und 3 sind alle Angaben über die einzelnen Verbindungen **4** zusammengetragen.

Allgemeine Methode (1a): Eine Mischung von 0.50 Mol Mercaptan und 0.17 Mol Orthoameisensäure-trimethylester wird auf -20° abgekühlt und mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Die Mischung erwärmt sich und wird trüb. Man verschließt den Kolben sorgfältig und läßt mehrere Tage im Abzug stehen, wobei sich zwei Phasen bilden oder das Produkt kristallin ausfällt. Man nimmt in Pentan/7proz. Kalilauge auf, wäscht die organische Schicht noch zweimal mit Kalilauge und einmal mit Wasser und trocknet sie über K_2CO_3 . Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand i. Vak. destilliert oder umkristallisiert.

Auf diese Weise wurden die aliphatisch substituierten Verbindungen **4b–h** hergestellt.

Allgemeine Methode (1b), *Tris-phenylmercapto-methan (4j)*: Man mischt 100 ccm Thiophenol (107 g = 0.97 Mol), 35.5 ccm Orthoester (34.6 g = 0.326 Mol) und 5 ccm BF_3 -Ätherat und läßt 8 Tage verschlossen stehen. Nach dieser Zeit haben sich zwei Schichten ausgebildet. Man gibt 500 ccm Chloroform zu, extrahiert mehrmals mit Kalilauge und Wasser, trocknet über K_2CO_3 und engt ein. Rohausb. 95.6 g (84%), aus den ersten beiden KOH-Waschlösungen gewinnt man durch Ansäuern und Ausäthern 10 g Thiophenol zurück.

Andere flüssige Thiophenole wurden ebenfalls so umgesetzt.

^{3b)} *K. Kwart* und *E. R. Evans*, *J. org. Chemistry* **31**, 410 (1966); *M. S. Newman* und *H. A. Karnes*, ebenda **31**, 3980 (1966).

Tab. 3. Analysen, IR- und UV-Spektren der Tris-mercapto-methane 4 (NMR-Spektren siehe Tab. 1)

Tris-...mercapto-methan Gruppe 4 (...)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H S	IR-Spektrum ^{a)} (Lösungsmittel) Hauptbanden [cm ⁻¹]	UV-Spektrum $\lambda_{\max}^b)$ [nm]/ ϵ (Lösungsmittel)
a methyl	C ₄ H ₁₀ S ₃ (134.32)		(ohne Lösungsmittel) 2975, 2910, 2845, 2815, 1430, 1415, 1310, 1175, 1140, 955, 755, 700, 620	236.5/1000 (Cyclohexan)
b isopropyl	C ₁₀ H ₂₂ S ₃ (238.48)	Ber. 50.36 9.30 40.33 Gef. 50.02 9.19 —	(ohne Lösungsmittel) 2960, 2930, 2870, 1450, 1380, 1365, 1316, 1242, 1152, 1050, 952, 880, 765	
c n-butyl	C ₁₃ H ₂₈ S ₃ (280.56)	Ber. 55.65 10.06 34.29 Gef. 55.82 10.14 34.30	(ohne Lösungsmittel) 2964, 2930, 2880, 2865, 1460, 1380, 1275, 1225, 745	
d isobutyl	C ₁₃ H ₂₈ S ₃ (280.56)	Ber. 55.65 10.06 34.29 Gef. 55.79 9.83 34.34	(ohne Lösungsmittel) 2964, 2940, 2910, 2880, 1462, 1382, 1367, 1322, 1248, 1168, 750	
e tert.-butyl	C ₁₃ H ₂₈ S ₃ (280.56)	Ber. 55.65 10.06 34.29 Gef. 55.83 9.91 34.03	(KJ) 2960, 2920, 2890, 2860, 1465, 1455, 1360, 1150, 740	
f cyclohexyl	C ₁₉ H ₃₄ S ₃ (358.67)	Ber. 63.63 9.56 26.82 Gef. 63.74 9.58 26.74	(CCl ₄) 2942, 2918, 2866, 1450, 1268, 1001, 740	232.5/1230 (Cyclohexan)
g allyl	C ₁₀ H ₁₆ S ₃ (232.43)	Ber. 51.68 6.94 41.38 Gef. 51.71 6.92 41.36	(ohne Lösungsmittel) 3085, 3014, 2980, 2915, 1835, 1630, 1423, 1400, 1293, 1225, 1203, 1164, 1078, 987, 915, 868, 757, 732	
h benzyl	C ₂₂ H ₂₂ S ₃ (382.61)	Ber. 69.06 5.80 25.14 Gef. 69.09 5.75 25.23	(CCl ₄) 3100, 3078, 3042, 2930, 1602, 1498, 1457, 1420, 1240, 1167, 1074, 1032, 918, 701	268/620 261.5/980 [254.51/400] (Cyclohexan)
j phenyl	C ₁₉ H ₁₆ S ₃ (340.5)	Mol.-Gew. (kryoskop. in C ₆ H ₆): 346	(CHCl ₃) 3070, 3055, 2995, 1575, 1475, 1435, 1080, 1063, 1020, 685	(Dioxan) 260 (12 250) (Cyclohexan) 264 (110 920) (Methanol) 261.5 (Lit.39): 11 600

k	<i>p</i> -tolyl	$C_{22}H_{22}S_3$ (384.6)	Ber. 69.22 Gef. 68.93	5.77 5.73	25.01 —	($CHCl_3$) 2915, 2860, 1590, 1483, 1392, 1300, 1080, 1012 (ohne Lösungsmittel) 3045, 2915, 2850, 1585, 1568, 1470, 1075, 993, 850, 775, 683	261 (14 430) (Dioxan)
l	<i>m</i> -tolyl	$C_{22}H_{22}S_3$ (384.6)					
m	<i>o</i> -tolyl	$C_{22}H_{22}S_3$ (384.6)	Ber. 69.22 Gef. 68.81	5.77 5.78	25.01 —	(CCl_4) 3060, 3010, 2980, 2950, 2920, 1585, 1468, 1453, 1380, 1278, 1160, 1130, 1060, 1045, 1033, 940, 705, 675	267 (10 350) (Dioxan)
n	<i>p</i> -tert.-butyl-phenyl	$C_{31}H_{40}S_3$ (508.8)	Ber. 73.17 Gef. 72.77	7.92 7.81	18.91 19.23	($CHCl_3$) 3070, 2960, 2900, 2865, 1588, 1483, 1458, 1392, 1360, 1265, 1112, 1010, 827	(Dioxan) [285 (8 100)], [262 (16 000)], 228 (34 000) (Cyclohexan) [290 (5700)], [264 (16 200)], 227 (37 600) (Dioxan) 271 (14 600), [243 (26 500)]
o	2,4,6-trimethyl-phenyl	$C_{28}H_{34}S_3$ (466.8)	Ber. 72.08 Gef. 72.50	7.35 6.95	20.58 20.38	(CCl_4) 3020, 2950, 2920, 2850, 2730, 1597, 1455, 1372, 1292, 1055, 1025, 846, 708, 677	
p	<i>p</i> -methoxy-phenyl	$C_{22}H_{22}O_3S_3$ (432.6)	Ber. 61.54 Gef. 61.24	5.13 5.17	22.24 —	($CHCl_3$) 3000, 2960, 2940, 2910, 2840, 1590, 1570, 1490, 1460, 1440, 1295, 1285, 1243, 1177, 1170, 1028, 828	[260 (20 400)], 240.5 (39 000) (Dioxan)
q	<i>p</i> -fluor-phenyl	$C_{19}H_{13}F_3S_3$ (394.5)	Ber. 57.84 Gef. 58.14	3.32 2.50	24.39 24.39	(CCl_4) 1586, 1486, 1398, 1290, 1230, 1155, 1087, 1013, 630	[282 (5 600)], 260 (10 150) (Dioxan)
r	<i>p</i> -chlor-phenyl	$C_{19}H_{13}Cl_3S_3$ (443.9)	Ber. 51.41 Gef. 51.56	2.95 2.91	21.68 —	($CHCl_3$) 3000, 1570, 1473, 1388, 1090, 1077, 1012, 820	[288 (8 900)], 264 (17 840) (Dioxan)
s	naphthyl-(2)	$C_{31}H_{22}S_3$ (490.7)	Ber. 75.86 Gef. 76.05	4.52 4.60	19.61 19.21	($CHCl_3$) 3040, 3020, 2995, 1620, 1585, 1495, 1348, 1336, 1263, 1130, 940, 890, 855, 845	[300, 255, 232] (Dioxan)

a) Die IR-Spektren folgender Verbindungen finden sich im Sedtler Standard Spectra Katalog, Midget Edition, 1970: 4j (Nr. 37239), 4m (Nr. 37235), 4n (Nr. 37246), 4o (Nr. 37247), 4p (Nr. 37236), 4q (Nr. 37245), 4r (Nr. 37238).

b) Werte in eckigen Klammern sind Schültern.

39) D. S. Tarbell und A. H. Herz, J. Amer. chem. Soc. 75, 1668 (1953).

Tab. 4. Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten und Elementaranalysen der aus metallierten Orthothiohioeisensäureestern **4 (I)** hergestellten Orthothiohioeisensäurester **5**

I.1.1-Tris- ...mercapto-äthan 5 Gruppe R	Ausb. [%]	Sdp./Torr bzw. Schmp. (Lösungsmittel zur Umkristallisation)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementar-Analyse			NMR-Spektruma)		IR-Spektrum ^{b)} Hauptbanden in cm ⁻¹ (Lösungsmittel)
				C	H	S	τ -Werte [ppm]	UV-Spektrum λ_{\max} [nm] (e) (Lösungsmittel)	
a methyl	83	104°/9 n_D^{20} 1.5635 (Lit. 7): $n_D^{24.5}$ 1.5680	C ₃ H ₁₂ S ₃ (168.3)				(CCl ₄) SCH ₃ : 7.88 s	(ohne) 2970, 2910, 2850, 2815, 1425, 1412, 1360, 1305, 1060, 953, 720, 690	
b isopropyl	92	69–71°/0.15	C ₁₁ H ₂₄ S ₃ (252.51)	Ber. 52.32 Gef. 52.57	9.58 9.61	38.10 37.90	(CCl ₄) SCH(CH ₃) ₂ : 6.90 (Septett, J = 7 Hz), 8.76 (d, J = 7 Hz)	(ohne) 2970, 2950, 2920; 2860, 1460, 1450, 1380, 1365, 1237, 1150, 1060, 1045, 710	
c n-butyl	98	90–91°/0.001	C ₁₄ H ₃₀ S ₃ (294.6)	Ber. 57.08 Gef. 57.48	10.27 10.11	32.65 32.35	(CCl ₄) SCH ₂ : 7.46 (t, J = 6.5 Hz), Butyl-CH ₃ : 9.16 (t, J = 7 Hz)	(ohne) 2950, 2920, 1865, 1460, 1455, 1435, 1375, 1360, 1270, 1095, 1060, 745, 705	
d isobutyl	90	89°/0.06	C ₁₄ H ₃₀ S ₃ (294.6)	Ber. 57.08 Gef. 57.31	10.27 9.73	32.65 32.92	(CCl ₄) (CH ₃) ₂ CH: 9.01 (d, J = 7 Hz), 8.2 (m); SCH ₂ : 7.47 (d, 7 Hz)	(ohne) 2950, 2920, 2860, 1460, 1380, 1364, 1240, 1165, 1062, 700	
f cyclohexyl	96	nicht destillierbar s. S. 3284 und 3295	C ₂₀ H ₃₆ S ₃ (372.2)				(CCl ₄) CHS: 6.1 (m), andere Cyclohexyl-H: 8.4 (m)		
k p-tolyl	99	143.6–145.0° (Cyclohexan)	C ₂₃ H ₂₄ S ₃ (396.6)	Ber. 69.65 Gef. 69.38	6.10 6.04	24.25 24.44	(CCl ₄) Aryl-CH ₃ : 7.68 (s) (Dioxan) 263.5 (10500), 232 (44400)	(CCl ₄) 3075, 3025, 2980, 2925, 2865, 1595, 1490, 1440, 1398, 1365, 1300, 1180, 1105, 1060, 1018, 676	

l	<i>m</i> -tolyl	94	112.4—113.0° (Pentane/Cyclohexan) (Lit. 39): 117—118°)	C ₂₃ H ₂₄ S ₃ (396.6)	Ber. 69.65 Gef. 69.90	6.10 24.25 5.82 24.17	(CDCl ₃) Aryl-CH ₃ : 7.66 (s) (Dioxan) 270 (8.600), 229 (36.000)	(CHCl ₃) 3050, 2980, 2920, 2870, 1590, 1573, 1472, 1440, 1367, 1300, 1100, 1060, 1000, 887, 855, 660
m	<i>o</i> -tolyl	99	72.4—73.0° (Pentane)	C ₂₃ H ₂₄ S ₃ (396.6)	Ber. 69.65 Gef. 70.17	6.10 24.25 5.80 24.08	(CDCl ₃) Aryl-CH ₃ : 7.63 (s) (Dioxan) 274 (7.810), 230 (34.800)	(CHCl ₃) 3050, 2980, 2930, 2860, 1590, 1466, 1450, 1380, 1365, 1278, 1160, 1130, 1050, 950
n	<i>p</i> -tert.-butyl-phenyl	85	157.5—159.0° (Äthanol)	C ₃₂ H ₄₂ S ₃ (522.86)	Ber. 73.50 Gef. 73.23	8.09 18.40 7.99 18.50	(CCl ₄) C(CH ₃) ₃ : 8.67 (s) (Cyclohexan) 266.5 (11700), 231.5 (48.400)	(CCl ₄) 3070, 3020, 2960, 2900, 2860, 1482, 1455, 1390, 1360, 1263, 1112, 1080, 1060, 1010, 825
p	<i>p</i> -methoxy-phenyl	97	170—171° (Chloroform)	C ₂₃ H ₂₄ O ₃ S ₃ (446.6)	Ber. 62.29 Gef. 61.96	5.42 — 5.42 —	(CDCl ₃) OCH ₃ : 6.17 (s)	(CHCl ₃) 2990, 2960, 2940, 2910, 2840, 1585, 1568, 1485, 1460, 1438, 1285, 1170, 1090, 1060, 1020, 825
q	<i>p</i> -fluor-phenyl	95	85.8—87.0°	C ₂₀ H ₁₅ F ₃ S ₃ (408.5)	Ber. 58.80 Gef. 58.85	3.70 23.56 4.04 23.40	— —	(CHCl ₃) 2965, 2915, 1580, 1480, 1285, 1150, 1084, 1053, 1009, 625
r	<i>p</i> -chlor-phenyl	95	106—107° (Äthanol)	C ₂₀ H ₁₅ Cl ₃ S ₃ (457.9)	Ber. 52.45 Gef. 52.53	3.31 — 3.31 —	— —	(CCl ₄) 1570, 1473, 1388, 1095, 1080, 1060, 1014, 823
s	naphthyl-(2)	90	150.4—151.6° (Benzol/Pentane)	C ₃₂ H ₂₄ S ₃ (504.71)	Ber. 76.15 Gef. 75.95	4.79 19.06 4.72 19.35	(Dioxan) Schultern bei 285 und 238	(KBr) 1580, 1490, 1435, 1360, 1345, 1335, 1265, 1130, 1075, 1060, 940, 890, 855, 810, 740, 630

a) Die Signale der (RS)₃C-CH₃-Methylgruppen liegen im Falle von R = alkyl bei τ = 8.2 (tiefster Wert 8.14, höchster Wert 8.27), im Falle von R = aryl bei τ = 8.65 (tiefster Wert 8.44, höchster Wert 8.74). Die NMR-Spektren von 51, l, m, n, q und r sind unter den Nummern 8513 M, 9489 M, 9488 M, 9489 M, 9489 M und 8511 M im Katalog Sadtler Standard NMR-Spectra, 1970, abgebildet.

b) Die IR-Spektren von 51, k, l, m, n, p, q und r sind unter den Nummern 37243, 37237, 37249, 37248, 37250, 37234, 37251 und 37233 im Sadtler Standard Spectra Katalog, Midget Edition, 1970, abgebildet.

Allgemeine Methode (2a), Tris-methylmercapto-methan (4a): Bei -20° werden 300 ccm Chloroform mit HCl-Gas gesättigt. Man kondensiert 80 g (1.67 Mol) Methylmercaptan bei derselben Temperatur in die Lösung und fügt anschließend 0.60 Mol Orthoester zu. Der gut verschlossene Kolben wird für 3 Tage sich selbst überlassen. Zur Aufarbeitung schüttelt man mehrfach mit 7proz. Kalilauge aus, trocknet über K_2CO_3 und destilliert. Ausb. 77.5 g (90%).

Feste Thiophenole wurden (als 20proz. Lösungen in Chloroform) mit längeren Reaktionszeiten ebenso umgesetzt.

1.3-Bis-[1.3-dithianyl-(2)-mercapto]-propan (8): Eine Mischung aus 10 ccm (10.7 g = 99.4 mMol) Propandithiol-(1.3), 16.0 g Orthoameisensäure-trimethylester (151 mMol), 10 ccm Methanol und 200 ccm Chloroform wurde unter Eiskühlung mit HCl-Gas gesättigt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 11.0 g (97%). Umkristallisation aus Methanol ergibt 9.3 g (85%) farbloses Produkt von Schmp. 79.5 bis 80.0° . — NMR ($CDCl_3$): CH-Singulett bei $\tau = 5.04$. — IR (CCl_4): 2950, 2940, 2905, 2860, 2835, 2820, 1460, 1440, 1420, 1275, 1245, 1160, 1140, 912, 880, 705/cm.

$C_{11}H_{20}S_6$ (344.7) Ber. C 38.33 H 5.85 S 55.82 Gef. C 38.34 H 5.82 S 56.29

2) 2-Methylmercapto-1.3-dithian (10) durch Abspaltung einer CH_3S -Gruppe aus 2.2-Bis-methylmercapto-1.3-dithian (9) mit Butyllithium: 6.15 g **9** wurden in 120 ccm THF bei -78° mit der äquivalenten Menge n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man ließ in 1.5 Stdn. auf -40° aufwärmen, goß in Wasser und arbeitete, wie oben beschrieben, mit Tetrachlorkohlenstoff auf. Ausb. 3.42 g (71%); Sdp._{0.35} 74° ; n_D^{20} 1.6180. — NMR (CCl_4): SCH_3 $\tau = 7.81$ (s), einzelnes H bei 5.22 (s), CH_2 komplexe Signalgruppe zwischen 6.5 und 8.1. — IR (ohne Lösungsmittel): 2910, 2820, 1420, 1270, 1240, 1155, 1140, 1000, 955, 910, 875, 755, 735, 705, 670, 655/cm.

$C_5H_{10}S_3$ (166.3) Ber. C 36.10 H 6.06 S 57.84 Gef. C 36.31 H 6.21 S 57.83

[Eine zweite Fraktion des Destillats ($110^{\circ}/0.3$ Torr) bestand laut NMR-Spektrum aus dem durch Spaltung des Dithians gebildeten Produkt $n-C_4H_9S-[CH_2]_3-SCH(SCH_3)_2$.]

3) Methylmercapto-bis-phenylmercapto-methan (11) aus Bis-phenylmercapto-methylithium und überschüssigem Dimethyldisulfid: Eine aus 2.504 g Bis-phenylmercapto-methan hergestellte²⁴ Lösung des Lithiumderivates in 25 ccm THF wurde in 100 Min. tropfenweise zu 20 ccm Dimethyldisulfid gegeben, das bei -78° unter Argon gerührt wurde. Man ließ auf $+20^{\circ}$ erwärmen, goß in Methylenchlorid/7proz. Kalilauge, extrahierte die organische Phase noch zweimal mit KOH und einmal mit Wasser, trocknete über Kaliumcarbonat und zog das Lösungsmittel — zuletzt an der Ölpumpe — ab. Rohprodukt: 3.0 g (100%). Nach dem NMR-Spektrum (in CCl_4 , TMS als externer Standard) enthält das Rohprodukt 95% **11** [aromat. H $\tau = 2.8$ (m), einzelnes CH 4.89, SCH_3 7.86], sowie 5% Bis-phenylmercapto-methan. Das Produkt zersetzte sich beim Versuch der Destillation.

Herstellung von Lösungen der metallierten Orthotrithioameisensäureester 1 und 13–15: Eine gerührte Lösung von 10 mMol Orthoester **4**, **8** oder **10** in 40 ccm THF wird bei -78° unter Argonatmosphäre mit 10 mMol 1.6–2.5 m n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Es tritt eine charakteristische gelbe bis gelbgrüne Farbe auf. Umsetzungen mit D_2O , CH_3J und anderen Elektrophilen wurden in der Regel 10–30 Min. nach beendeter Butyllithiumzugabe durchgeführt.

Im Falle der Arylderivate **4m**, **n**, **p** und **r** scheiden sich dichte Niederschläge der Metallverbindungen ab, die Mischungen können teilweise nur durch Zugabe von mehr THF oder durch Aufwärmen rührbar gehalten werden.

Deuteriolyse und Stabilität von 15: Aus einer THF-Lösung von **15** (0.1 m) werden nach verschiedenen Reaktionszeiten bei verschiedenen Temperaturen mit einer Spritze Proben von 5 ccm entnommen und in 1 ccm D₂O gespritzt. Die Mischung wird zweimal mit Chloroform extrahiert, das anschließend je zweimal mit 7proz. Kalilauge und Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand gewogen und der Deuterierungsgrad NMR-spektroskopisch bestimmt.

Eine Probe der THF-Lösung von **15**, die nach 15 Min. bei -78° mit D₂O gequenchet wird, ergab mit 98% Ausbeute 4-Methyl-1-deuterio-2.6.7-trithia-bicyclo[2.2.2]octan (**15**, D statt Li), Schmp. 130.2–131.4°, mit einem Deuterierungsgrad >95%. Nach 2 Stdn. bei -30° wird **15** ebenfalls zu mehr als 95% deuteriert, Schmp. 129–130°, Ausb. 98%. Hält man die Lösung weitere 20 Stdn. bei 0°, ist die Ausb. an deuteriertem Produkt (>95% Deuterierung) 94.5%, Schmp. 129.4–130.4°.

Läßt man die Lösung anschließend jedoch noch 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen, wird sie milchig trüb. Die Deuteriolyse liefert nur noch 40% zu etwa 50% deuteriertes, unscharf schmelzendes Produkt.

Methylierung der metallierten Orthotrithioameisensäureester 1 zu den Äthanen 5

1) *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Man gibt mit einer Spritze reines Methyljodid (10% Überschuß) zu den Lösungen der Lithiumverbindungen und rührt bei -80° bis zum Verschwinden der charakteristischen Farbe, dann läßt man über Nacht auf Raumtemp. kommen, während der Umsetzung scheidet sich bei tiefer Temp. häufig Lithiumjodid ab, in einigen Fällen (z. B. bei der Methylierung von **1p**) ist auch das Äthan **5** in THF so schwer löslich, daß es auskristallisiert. Man gießt in die dreifache Menge Wasser und nimmt bei den Alkyl-derivaten in Pentan oder Äther, bei den Arylverbindungen in Chloroform auf, wäscht die organische Phase mit 7proz. Kalilauge und Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und zieht das Lösungsmittel ab. Tab. 4 enthält die Ausbeuten an **5** und die physikalischen und spektroskopischen Daten. Die flüssigen Äthane **5** müssen in sorgfältig gereinigten Kolben mit einer Kurzwegdestillationsapparatur unter möglichst hohem Vakuum destilliert werden, da sonst Eliminierung eintritt.

2) *1.1.1-Tris-cyclohexylmercapto-äthan (5f) und Eliminierung von Cyclohexylmercaptan zu 1.1-Bis-cyclohexylmercapto-äthylene (12)*: Eine Lösung von 3.58 g (10 mMol) **4f** in 30 ccm THF wurde unter Rühren bei -80° mit 11.0 mMol n-Butyllithium (1.58 m in n-Hexan) versetzt. Nach 1 Stde. versetzte man mit 1.0 ccm Methyljodid, worauf sich ein farbloser Niederschlag abzuscheiden begann. Die Mischung wurde noch einige Stdn. bei tiefen Temp. gehalten, über Nacht erwärmte sich dann das Bad auf -15° . Aufarbeitung mit Äther, wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben, lieferte 3.54 g (93%). NMR-Spektrum s. Tab. 4. Beim Versuch der Destillation gingen bei $145^{\circ}/10^{-3}$ Torr 1.86 g (72%) einer fast farblosen Flüssigkeit über, die nach Redestillation aus reinem **12** bestand. — NMR (CCl₄): C=CH₂ $\tau = 4.40$ (s), CHS 6.86 (m), Cyclohexyl-CH₂ 7.9–8.9 (m). — IR (Film): 2950, 2860, 1690, 1575, 1450, 1260, 1200, 1095, 995, 885, 855/cm.

C₁₄H₂₄S₂ (256.4) Ber. C 65.56 H 9.43 S 25.01 Gef. C 65.80 H 9.39 S 24.84

Umsetzungen von 1-Lithio-4-methyl-2.6.7-trithia-bicyclo[2.2.2]octan (15) mit Kohlenstoff-elektrophilen: Die fast farblose Lösung der Lithiumverbindung **15** wird bei -80° mit der äquimolaren Menge von 1) 2-Jod-propan, 2) Benzaldehyd, 3) Cyclohexanon und 4) Benzophenon (in THF gelöst) versetzt. Man hält 1 Stde. bei -80° , 15 Stdn. bei -20° und 2 Stdn. bei $+20^{\circ}$, bevor man ins dreifache Volumen Wasser gießt und in Chloroform aufnimmt.

Zur Reaktion mit Chlorameisensäure-äthylester legt man diesen in 40fachem molaren Überschuß in THF vor und addiert die Lösung von **15** bei -78° in 10 Min.; Aufwärmen lassen

Tab. 5. Analysen, IR-^{a)} und UV-Spektren^{b)} der Tetrakis-mercanto-äthylene **6** und **16**

Tetrakis-...mercanto- äthylene 6 (bzw. 16) Gruppe R	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H S	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden [cm ⁻¹]	UV-Spektrum λ_{\max} [nm]/ ϵ (Lösungsmittel)
a methyl	C ₆ H ₁₂ S ₄ (212.4)	Mol.-Gew. (massen- spektrometr.): 212, stärkste Massenpeaks bei <i>m/e</i> 61, 76, 88, 91, 103, 118, 150, 197	(CCl ₄) 2980, 2915, 2845, 2820, 1425, 1415, 1305, 960, 840	293.5/7860 (Dioxan)
b isopropyl	C ₁₄ H ₂₈ S ₄ (324.6)	Ber. 51.80 8.69 39.51 Gef. 52.02 8.68 39.45	(CCl ₄) 2976, 2940, 2880, 1462, 1450, 1385, 1368, 1315, 1238, 1157, 1053, 964, 930, 850, 750	289.5/10920 (Cyclohexan)
c n-butyl	C ₁₈ H ₃₆ S ₄ (380.7)	Ber. 56.78 9.53 33.70 Gef. 57.31 9.18 33.71	(ohne) 2960, 2926, 2875, 1461, 1455, 1433, 1408, 1376, 1290, 1270, 1220, 1097, 1070, 1050, 964, 910, 871, 843, 785, 743, 725	
d isobutyl	C ₁₈ H ₃₆ S ₄ (380.7)	Ber. 56.78 9.53 33.69 Gef. 57.08 9.14 33.74	(CCl ₄) 2960, 2920, 2875, 1460, 1405, 1382, 1365, 1320, 1240, 1168, 725	
f cyclohexyl	C ₂₆ H ₄₄ S ₄ (484.9)	Ber. 64.40 9.15 26.45 Gef. 64.03 9.03 26.65	(CCl ₄) 2940, 2916, 2865, 1450, 1340, 1264, 1203, 1000, 890, 735	289.5/12010 (Cyclohexan)
16 Name: Bi-[1.3-dithian- yliden-(2)]	C ₈ H ₁₂ S ₄ (236.3)	Ber. 40.68 5.12 54.20 Gef. 40.98 5.22 54.09	(CCl ₄) 2930, 2910, 2865, 2845, 2830, 1485, 1415, 1297, 1268, 908, 860	290.5 (8 815) mit Schultern bei 308 (7 000) und 282 (8 200) (Dioxan)
k <i>p</i> -tolyl	C ₃₀ H ₂₈ S ₄ (516.8)	Ber. 69.72 5.46 24.82 Gef. 69.72 5.49	(KBr) 3020, 2980, 2860, 1485, 1395, 1080, 1021, 1026, 850, 800	310 (20 000), 267 (20 670) (Dioxan)
l <i>m</i> -tolyl	C ₃₀ H ₂₈ S ₄ (516.8)	Ber. 69.72 5.46 24.82 Gef. 69.59 5.23 25.14	(CHCl ₃) 3050, 2980, 2920, 2860, 1590, 1575, 1470, 1080, 1000, 970, 850	310.5 (19 000), 267 (18 150) (Dioxan)

m	<i>o</i> -tolyl	$C_{30}H_{28}S_4$ (516.8)	Ber. 69.72 5.46 24.82 Gef. 69.59 5.62 24.72	(KBr) 1465, 1375, 1053, 1040, 1030, 847, 740, 726, 703	310 (24 800), Schulter bei 275 (16 200) (Dioxan)
n	<i>p</i> -tert.-butylphenyl	$C_{42}H_{52}S_4$ (685.1)	Ber. 73.63 7.65 18.73 Gef. 73.66 7.61 18.92	(CCl ₄) 3075, 3020, 2960, 2900, 2865, 1485, 1460, 1390, 1360, 1265, 1113, 1010, 840, 815	310 (20 500), 268 (22 200) (Dioxan) 312 (22 100), 270 (21 620) (Cyclohexan)
p	<i>p</i> -methoxy-phenyl	$C_{30}H_{28}O_4S_4$ (580.8)	Ber. 62.03 4.86 22.09 Gef. 62.26 4.91 22.16 Ber. O 11.02 Gef. 11.01	(CHCl ₃) 3000, 2940, 2840, 1590, 1570, 1490, 1460, 1440, 1285, 1240, 1170, 1102, 1030, 820	304 (21 800), 270 (24 000), 240 (41 000) (Dioxan)
q	<i>p</i> -fluor-phenyl	$C_{26}H_{16}F_4S_4$ (532.7)	Ber. 58.62 3.03 24.08 Gef. 58.97 2.99 23.90 Ber. F 14.27 Gef. 14.13	(CHCl ₃) 1583, 1480, 1150	310 (18 900), 268 (16 100) (Dioxan)
r	<i>p</i> -chlor-phenyl	$C_{26}H_{16}Cl_4S_4$ (598.5)	Ber. 52.18 2.69 21.43 Gef. 52.53 2.46 21.31 Ber. Cl 23.70 Gef. 23.75	(CHCl ₃) 1470, 1383, 1087, 1010	310 (23 700), 272 (22 500) (Dioxan)
s	naphthyl-(2)	$C_{42}H_{28}S_4$ (660.9)	Ber. 76.32 4.27 19.41 Gef. 76.26 4.42 19.50	(KBr) 3050, 1575, 1495, 1335, 1130, 940, 890, 850, 810, 735	325 (32 900) Schulter bei 275 (Dioxan)

a) Die IR-Spektren der folgenden Verbindungen wurden in den Sadtler Standard Spectra Katalog, Müjüget Edition, 1970, aufgenommen: 6^a (Nr. 37240), 6j (Nr. 37241), 6k (Nr. 37242), 6l (Nr. 37253), 6m (Nr. 37252), 6n (Nr. 37254), 6p (Nr. 37257), 6q (Nr. 37255), 6r (Nr. 37256).

b) Die chemischen Verschiebungen der verschiedenen Protonen im NMR-Spektrum sind denjenigen in den Tris-mercapto-methanen sehr ähnlich (s. Tab. 1).

und Abziehen des Lösungsmittels und des Säurechloridüberschusses, Aufnehmen in Chloroform/Wasser und übliches Weiterarbeiten liefert das Äthoxycarbonylderivat des Bicyclus. Thiolierung von **15** mit Dimethyldisulfid siehe S. 3299.

Die Ansätze wurden im 3–10 mMol-Maßstab durchgeführt; die im folgenden angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf umkristallisiertes Produkt.

1) *4-Methyl-1-isopropyl-2.6.7-trithia-bicyclo[2.2.2]octan* (**15**, CH(CH₃)₂ statt Li): Ausb. 64%; Schmp. 64–66° (Vakuumsublimation und Umkristallisation aus Pentan). — NMR (CDCl₃): 4-CH₃ τ = 8.78 (s), CH₂ 6.98, C(CH₃)₂ 8.80 (d, J = 6.6 Hz), CH 7.77 (sep, J = 6.6 Hz).

C₉H₁₆S₃ (220.2) Ber. C 49.08 H 7.32 Gef. C 49.05 H 7.36

2) *4-Methyl-1-[α -hydroxy-benzyl]-2.6.7-trithia-bicyclo[2.2.2]octan* (**15**, CH(OH)(C₆H₅) statt Li): Ausb. 79%; Schmp. 174.6–175.4° (Benzol/Pentan oder Cyclohexan). — NMR (CDCl₃): 4-CH₃ τ = 8.83 (s), CH₂ 7.08 (2 Signale im Abstand von 1.5 Hz infolge von Nichtäquivalenz durch das asymmetrische Carbinol-C-Atom), CH 5.09 (d, J = 2.8 Hz), OH 6.84 (d, J = 2.8). — IR (CHCl₃): 3580, 3530, 2985, 2955, 2950, 1450, 1417, 1043/cm.

C₁₃H₁₆OS₃ (284.3) Ber. C 54.93 H 5.67 S 33.37 Gef. C 54.77 H 5.76 S 33.71

3) *4-Methyl-1-[1-hydroxy-cyclohexyl]-2.6.7-trithia-bicyclo[2.2.2]octan* (**15**, 1-Hydroxy-cyclohexyl statt Li): Ausb. 90%, Schmp. 174.8–175.3° (Cyclohexan). — NMR (CDCl₃): 4-CH₃ τ = 8.78 (s), CH₂ 7.03 (s), OH 7.78 (s), Cyclohexyl-CH₂ 7.9–8.7 (m). — IR (CCl₄): 3550, 2940, 2915, 2865, 2825, 1448, 1420, 1373, 1313, 1290, 1258, 1180, 1156, 1137, 1100, 1058, 975, 848/cm.

C₁₂H₂₀OS₃ (276.3) Ber. C 52.16 H 7.30 S 34.75 Gef. C 52.24 H 7.23 S 34.66

4) *4-Methyl-1-[α -hydroxy-benzhydryl]-2.6.7-trithia-bicyclo[2.2.2]octan* (**15**, C(OH)(C₆H₅)₂ statt Li): Ausb. 98%; Schmp. 172.5–173.2° (Chloroform/Pentan). — NMR (CDCl₃): 4-CH₃ τ = 8.86 (s), CH₂ 7.07 (s). — IR (CCl₄): 3525, 3055, 2950, 2905, 2860, 1490, 1445, 1417, 1333, 1290, 1160, 1030, 1040, 694/cm.

C₁₉H₂₀OS₃ (360.4) Ber. C 63.33 H 5.59 S 26.64 O 4.44

Gef. C 63.16 H 5.66 S 26.66 O 4.62

5) *4-Methyl-2.6.7-trithia-bicyclo[2.2.2]octan-carbonsäure-(1)-äthylester* (**15**, CO₂C₂H₅ statt Li): Ausb. 50%; Schmp. 104.2–104.8° (Cyclohexan). — NMR (CDCl₃): 4-CH₃ τ = 8.71 (s), Äthyl-CH₃ 8.63 (t, J = 7 Hz), Äthyl-CH₂ 5.78 (q, J = 7 Hz), CH₂ 6.89 (s). — IR (CCl₄): 2950, 2900, 1731, 1414, 1220, 1026/cm. — UV (Cyclohexan): Schulter 287 nm (ϵ = 160), λ_{\max} 247.0 (1860).

C₉H₁₄O₂S₃ (250.2) Ber. C 43.20 H 5.64 S 38.37 Gef. C 42.81 H 6.18 S 38.39

Darstellung von Tetrakis-mercapto-äthylene 6 und 16: Es wird je eine allgemeine Methode für die Alkyl- und die Arylderivate angegeben. Angaben über die Versuchsführung bei den einzelnen metallierten Orthotrithioestern stehen in Tab. 2, die spektroskopischen Daten und Ergebnisse der Elementaranalysen enthält Tab. 5.

1) *Allgemeine Methode zur Darstellung der Äthylene 6, R = Alkyl, und des Dithianderivates 16:* Man läßt eine 0.25 *m* Lösung von **1a–d**, **f**, **13** oder **14** in 5 Stdn. von –78 auf –30° aufwärmen, verschließt den Kolben sorgfältig unter Inertgasüberdruck, stellt ihn über Nacht in das Gefrierfach eines Kühlschranks (–20 bis –25°), bewahrt anschließend noch 1 Stde. bei Raumtemp. auf, gießt in Wasser/Pentan, wäscht die organische Phase dreimal mit 7proz. Kalilauge und einmal mit Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und zieht das Lösungsmittel ab. Lösungsmittel zur Umkristallisation s. Tab. 2.

2) *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Äthylene 6, R = Aryl, aus 1 und Cyclohexenoxid*: Man versetzt 0.1–0.2 m Lösungen der Arylderivate 1 bei -80° mit 1–3 Mol Cyclohexenoxid, entfernt das Bad und beläßt 24 Stdn. bei Raumtemp. (s. Vorschrift für die Phenylverbindung 1j⁴). Aufarbeitung mit Chloroform liefert die festen Äthylene im Gemisch mit den 2-Arylmercapto-cyclohexanolen-(1). Letztere werden durch Lösen in Pentan entfernt. Alle Tetrakis-arylmercapto-äthylene 6 zeigen bei der Umkristallisation starke Thermochromie: heiße Lösungen sind gelb, gelbgrün oder gelborange, beim Abkühlen kristallisieren die Äthylene farblos aus.

Charakterisierung von vier der trans-2-Arylmercapto-cyclohexanole-(1):

a) *o-Tolylmercapto-*: Sdp._{0.02} 110° ; n_D^{20} 1.5830. — NMR (CCl₄): CH₃ τ = 7.65 (s). — IR (CCl₄): 3540, 3055, 2930, 2855, 1463, 1445, 1377, 1353, 1265, 1110, 1070, 1060, 1033, 957/cm.

b) *p-tert.-Butyl-phenylmercapto-*: Sdp._{0.02} 125° ; n_D^{20} 1.5582. — NMR (CCl₄): (CH₃)₃C τ = 8.75 (s). — IR (CCl₄): 3530, 3075, 3020, 2935, 2860, 1485, 1445, 1382, 1357, 1267, 1114, 1070, 1033, 1010, 960, 826/cm.

c) *p-Methoxy-phenylmercapto-*: Sdp._{0.02} 130° ; n_D^{20} 1.5772. — NMR (CCl₄): OCH₃ τ = 6.35 (s). — IR (CCl₄): 3520, 3000, 2930, 2855, 1590, 1490, 1460, 1435, 1296, 1282, 1243, 1178, 1170, 1113, 1070, 1033, 960, 825/cm.

d) *p-Fluor-phenylmercapto-*: Schmp. $40.0-40.4^{\circ}$. — IR (CCl₄): 3540, 2935, 2860, 1585, 1485, 1445, 1380, 1355, 1265, 1223, 1165, 1110, 1085, 1070, 1033, 1012, 958, 830/cm.

Tetrakis-mercapto-methane

Tetrakis-methylmercapto-methan (7a): Zur Lösung von 20 mMol 1a gab man bei -78° 3.0 g (32 mMol) reines Dimethyldisulfid, rührte noch 5 Stdn., wobei man die Badtemp. gleichmäßig auf -40° ansteigen ließ, goß in Pentan/Wasser und erhielt nach üblicher Aufarbeitung und Abziehen des Lösungsmittels und überschüss. Disulfids i. Vak. am Rotationsverdampfer 3.80 g (95.8%) festes Rohprodukt, das durch Vakuumsublimation oder Abkühlen einer Pentanlösung auf -50° gereinigt wurde. Schmp. $65.0-66.0^{\circ}$ (Lit.^{35,36}): 65.7°). — UV (Cyclohexan): λ_{\max} 245.0 nm (ϵ = 2810). — NMR: CH₃ τ = 7.83 (CCl₄) bzw. 7.93 (C₆H₆).

Tetrakis-[p-chlor-phenylmercapto]-methan (7r): Zur dunkelgelben Lösung von 1r (aus 10.0 mMol 4r und Butyllithium in 50 ccm THF) gab man bei -78° unter Rühren langsam 2.95 g (12.0 mMol, in 10 ccm THF) *p.p'*-Dichlor-diphenyldisulfid. Gegen Ende der Zugabe entfärbte sich die Lösung. Beim Aufwärmen auf $+20^{\circ}$ schied sich über Nacht ein Niederschlag ab. Man goß in Pentan/Wasser und isolierte das Produkt durch Abfiltrieren. Ausb. 4.35 g (79%), Schmp. $210-212^{\circ}$. Die analysenreine Probe wurde durch Umkristallisieren aus Mesitylen erhalten: Schmp. $212.6-213.6^{\circ}$ (Zers.) (Lit.^{21,36}): $212-213^{\circ}$, $210-211^{\circ}$).

Methylmercapto-tris-isopropylmercapto-methan (17): Eine aus 2.400 g (10 mMol) 4b hergestellte Lösung von 1b wurde bei -78° mit 1.6 ccm Dimethyldisulfid versetzt. Nachdem man die Temp. über Nacht auf $+20^{\circ}$ gebracht hatte, wurde die einen Niederschlag enthaltene Mischung in Benzol/Wasser gegossen. Die Benzollösung wurde mit Kalilauge gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und eingengt. Destillation des Rückstandes ergab 1.75 g (61%) farbloses 17. Sdp._{0.2} $85-86^{\circ}$. — NMR (CDCl₃): SCH₃ τ = 7.83 (s), (CH₃)₂C 8.71 (d, J = 7 Hz), CH 6.68 (sep, J = 7 Hz). — IR (ohne Lösungsmittel): 2970, 2950, 2910, 1860, 1460, 1447, 1380, 1360, 1235, 1150, 1047, 785, 770, 720, 700/cm.

C₁₁H₂₄S₄ (284.6) Ber. C 46.43 H 8.50 S 45.07 Gef. C 46.50 H 8.49 S 45.12

1-Methylmercapto-4-methyl-2.6.7-trithia-bicyclo[2.2.2]octan (18): Aus 3.0 mMol 15 und 500 mg Dimethyldisulfid erhielt man, wie vorstehend beschrieben, 510 mg 18 (78%) vom

Schmp. 123.5–124.0° (aus Cyclohexan/n-Hexan 1:1). — NMR (CDCl₃): 4-CH₃ τ = 8.74 (s), SCH₃ 7.55 (s), CH₂ 6.98 (s). — IR (CCl₄): 2960, 2910, 2860, 2820, 1450, 1430, 1415, 1370, 1285, 1225, 1095, 965, 885, 870/cm.

C₇H₁₂S₄ (224.2) Ber. C 37.50 H 5.40 S 57.10 Gef. C 37.16 H 5.73 S 56.78

2.2-Bis-methylmercapto-1.3-dithian (9): Eine Lösung von 2-Lithio-1.3-dithian⁴⁰⁾ aus 12.0 g (0.10 Mol) Dithian in 170 ccm THF wurde unter Rühren bei -40° mit 10.0 ccm (10.6 g, 0.112 Mol) reinem Dimethyldisulfid versetzt. Man ließ in 20 Min. auf -20° aufwärmen, entfernte das Bad und rührte 4 Stdn. weiter. Aufarbeitung mit Äther lieferte ein Rohprodukt, aus dem das 1.3-Dithian bei 70°/1 Torr im Sublimator entfernt wurde. Das verbleibende Öl wurde vakuumdestilliert. Ausb. 6.70 g (63%); Sdp._{0,3} 130–133°; n_D²⁰ 1.6336; Schmp. 32.3–32.7° (nach zweimaliger Destillation und Kristallisation aus Pentan durch Abkühlen einer Lösung auf -80°). — NMR (CCl₄): SCH₃ τ = 7.80. — IR (ohne Lösungsmittel): 2980, 2950, 2915, 2830, 1418, 1270, 1000, 960, 908, 880, 775, 752, 740/cm.

C₆H₁₂S₄ (212.4) Ber. C 33.93 H 5.69 S 60.38 Gef. C 34.14 H 5.74 S 60.56

2.2-Bis-methylmercapto-1.3-benzodithiol (19)

a) **Herstellung von 1.3-Benzodithiol:** Man gab 54 g *o*-Phenylendithiol⁴¹⁾ (0.38 Mol) zu einer unter Argon gerührten Lösung von 0.76 Mol Natriumäthylat in absol. Äthanol. Anschließend ließ man in die gerührte, auf 50° vorgewärmte Mischung 102 g (0.38 Mol) reines Dijodmethan so langsam eintropfen, daß die Temp. 60° nicht überstieg. Man erhitze noch 2 Stdn. unter Rückfluß, zog den größten Teil des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ab und nahm in 400 ccm Äther/400 ccm Wasser auf. Die wäßr. Phase wurde noch zweimal mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen wurden mit 7proz. Kalilauge und Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Ausb. 38 g (67%) 1.3-Benzodithiol, Sdp._{0,6} 88°, Schmp. 21.5°. — NMR (CCl₄): CH₂ τ = 5.73 (s), arom. H AA'BB'-Multiplett um 6.92 (Verhältnis 1:2). — UV (Dioxan): λ_{max} 275 (ε = 3450), 300 (2450).

C₇H₆S₂ (154.2) Ber. C 54.50 H 3.92 S 41.58 Gef. C 54.60 H 3.75 S 41.76

b) **2-Lithio- und 2-Deuterio-1.3-benzodithiol:** Zu einer 0.3 m Lösung von 1.3-Benzodithiol (10 mMol) in 20 ccm THF gab man bei -78° 10.5 mMol Butyllithium; die Lösung wurde gelb; 20 Min. nach beendeter Zugabe wurde eine Probe entnommen und in D₂O gespritzt. Aufarbeitung mit Pentan ergab quantitativ das monodeuterierte 1.3-Benzodithiol [CHD-Signal im NMR als Triplett (1.5 Hz), Verhältnis zum Aromatensignal 1:4].

c) **Herstellung von 19:** Einen 62 mMol-Ansatz nach b) versetzte man 30 Min. nach beendeter Butyllithiumzugabe mit 5.8 ccm (64 mMol) Dimethyldisulfid und ließ unter Rühren über Nacht von -78 auf +20° aufwärmen. Die Aufarbeitung mit Äther lieferte ein von Kristallen durchsetztes Öl. Die Kristalle wurden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. an farblosem 19: 2.3 g (32%); Schmp. 107°. — NMR (CCl₄): SCH₃ τ = 7.67 (s), Verhältnis zu den arom. Wasserstoffen 3:2. — IR (KBr): 1440, 1410, 1310, 1255, 1155, 1120, 960, 820, 760, 750, 705, 675/cm.

C₉H₁₀S₄ (246.4) Ber. C 43.86 H 4.09 S 52.05 Gef. C 44.00 H 3.92 S 52.12

⁴⁰⁾ Vorschrift zur Herstellung s. D. Seebach und A. K. Beck, Org. Synthesis 51, 76 (1971).

⁴¹⁾ S. Hünig und E. Fleckenstein, Liebigs Ann. Chem. 738, 192 (1970).