

Alkylierungsreaktionen an 4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-thion – Erste Röntgenstrukturanalyse eines 2-Alkylthio-1,3-dithiolium-Salzes

Markus Frasch, Susanne Mono, Hans Pritzkow^[1] und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 21. August 1992

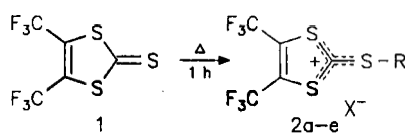
Key Words: 1,3-Dithiole-2-thione, 4,5-bis(trifluoromethyl)- / Alkylation / Perfluorobutanesulfonic acid, alkyl esters / Triethyloxonium hexachloroantimonate / 1,3-Dithiolium salts, 2-alkylthio-

Alkylation Reactions of 4,5-Bis(trifluoromethyl)-1,3-dithiole-2-thione – A First X-ray Structure Determination of a 2-Alkylthio-1,3-dithiolium Salt

The 2-alkylthio-1,3-dithiolium salts **2a–e** have been prepared by reaction of 4,5-bis(trifluoromethyl)-1,3-dithiole-2-thione (**1**) with strong alkylating agents like alkyl perfluorobutanesul-

fonates or Meerwein salts. The first X-ray structure determination shows a localized double bond in the ring system combined with a trithiocarbenium ion in **2e**.

Gemeinsam mit den 1,3-Dithiolium-Ionen werden bis in die neueste Literatur hinein^[2,3] auch die 2-Alkylthio-1,3-dithiolium-Verbindungen als aromatische Systeme beschrieben^[4–7]. Anlaß dazu könnten die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen sein, die auf eine Ladungsdelokalisation in diesen Fünfringsystemen schließen lassen. Diesen Effekt zur Stabilisierung eines Sulfens ohne Verwenden einer Hilfsbase zu nutzen, gelang uns jedoch nicht^[8]. Daher untersuchten wir, ob das von uns eingesetzte 4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-thion (**1**) überhaupt zur Ausbildung eines delokalisierten 6 π -Elektronensystems in der Lage ist. Während mit den üblichen starken Alkylierungs-Mitteln MeI oder Me₂SO₄ keine Reaktion zu beobachten war, konnten wir nun mit verschiedenen Perfluoralkansulfonsäureestern^[9] oder Meerwein-Salzen die entsprechenden 2-Alkylthio-1,3-dithiolium-Verbindungen **2a–e** isolieren und vollständig charakterisieren. Auch hier könnte man in den für **2b, d, e** gemessenen ¹³C-NMR-Spektren die Tieffeldverschiebung der Atome C2 und C3 (Abb. 1) als Ladungsdelokalisation der Elektronen der Doppelbindung im Ring deuten.



	R	X [−]	Ausb. [%]
2a	CH ₃	C ₄ F ₉ SO ₃	64
2b	CH ₃	CF ₃ SO ₃	51
2c	CH ₂ CH ₃	CF ₃ SO ₃	53
2d	CH ₂ CH ₃	BF ₄	65
2e	CH ₂ CH ₃	SbCl ₆	21

Überraschenderweise zeigt jedoch die erste Röntgenstrukturanalyse^[10] eines derartigen 2-Alkylthio-1,3-dithiolium-Ions **2e**, daß trotz aller für ein aromatisches System gegebenen Voraussetzungen (planarer Fünfring, 6 π -Elektronen bei Einbeziehung der Doppelbindung) zumindest im Festkörper ein solches nicht vorliegt. Vielmehr entspricht die Bindungslänge zwischen C2 und C3 mit 1.334(5) Å nahezu exakt dem Wert einer Doppelbindung in nicht-ionischen Dithiol-Systemen^[8]. Darüber hinaus zeigen die drei glei-

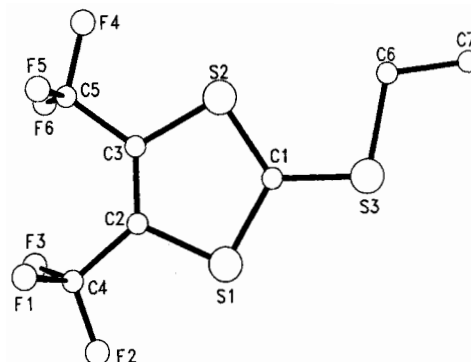


Abb. 1. ORTEP-Plot des Hexachloroantimonats **2e**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S(1)–C(1) 1.693(4), S(2)–C(1) 1.691(3), S(3)–C(1) 1.693(3), S(1)–C(2) 1.725(3), S(2)–C(3) 1.724(4), C(2)–C(3) 1.334(5), C(2)–C(4) 1.520(5), C(3)–C(5) 1.514(6), S(3)–C(6) 1.810(5); C(2)–S(1)–C(1) 95.4(1), C(3)–S(2)–C(1) 95.1(1), S(2)–C(1)–S(1) 116.4(2), C(3)–C(2)–S(1) 116.1(2), C(2)–C(3)–S(2) 117.0(2), S(3)–C(1)–S(1) 120.5(1), S(3)–C(1)–S(2) 123.2(2), C(1)–S(3)–C(6) 102.3(1), C(4)–C(2)–S(1) 115.8(2), C(5)–C(3)–S(2) 116.0(3), C(4)–C(2)–C(3) 128.1(3), C(5)–C(3)–C(2) 127.0(3)

chen C–S-Bindungslängen, daß die positive Ladung in **2e** nicht im Ring wie bei den 1,3-Dithiolium-Ionen, sondern über die CS₃-Gruppierung delokalisiert sein muß. An der Bindung C2=C3 sind wegen der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den beiden CF₃-Gruppen die entsprechenden Bindungswinkel C3–C2–C4 [128.1(3)°] und C2–C3–C5 [127.0(3)°] aufgeweitet. Auch die sehr ähnlichen UV-Spektren von **1** und **2** deuten darauf hin, daß man die 2-Alkylthio-1,3-dithiolium-Systeme im Gegensatz zu Lit.^[4–7] nicht zu den aromatischen Systemen zählen sollte. Vielmehr gibt die Formulierung eines dreifach substituierten Trithiocarbenium-Ions die wirklichen Bindungsverhältnisse wieder.

Herrn Prof. Dr. R. Gleiter (Heidelberg) danken wir für kritische Diskussion, Herrn Dr. R. Geist (Heidelberg) für die massenspektrometrischen Messungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie dankenswerterweise gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die umkristallisierten Produkte. Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. — IR: IFS 88 Bruker. — NMR (interner Standard: TMS für ^1H , ^{13}C und ^{29}Si , CCl_3F für ^{19}F): Jeol FX-90 Q. — MS: VG 7070. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Theaterstr. 23, 3400 Göttingen; Mikroanalytische Abteilung der Chemischen Institute der Universität Heidelberg.

2-Methylthio-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-nonafluorbutansulfonat (2a): Unter N_2 werden 5.24 g (19.4 mmol) **1** und 6.10 g (19.4 mmol) Methylnonaflut zusammengegeben und 1.5 h auf 100°C erhitzt (Dunkelfärbung). Man läßt während 30 min auf Raumtemp. abkühlen, wobei eine feste dunkle Masse erhalten wird. Nach zweimaligem Umkristallisieren mit absol. Essigester fällt **2a** in Form farbloser Nadeln an; Ausb. 7.30 g (64%), Schmp. 123°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2998.8\text{ cm}^{-1}$ (w), 1589.1 (w), 1433.8 (w), 1256.4 (vs), 1192.8 (vs), 1133.9 (s), 1059.7 (s), 935.3 (w), 730.9 (m), 703.9 (m), 640.3 (w), 534.2 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.23$ (s, SCH_3). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -53.6$ (s, 6 F, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), -80.5 (non, 3 F, CF_3CF_2), -114.4 (dodec, 2 F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -120.9 (dodec, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -125.3 (non, 2 F, CF_2SO_3). — MS (70 eV), m/z (%): 285 (20.9) [$\text{M}^+ - 299$], 69 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{F}_{15}\text{O}_3\text{S}_4$ (584.4)

Ber. C 20.55 H 0.52 F 48.70 S 21.95

Gef. C 20.82 H 0.79 F 48.30 S 21.97

2-Methylthio-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-trifluormethansulfonat (2b): Zur Synthese von **2b** werden 2.70 g (10.0 mmol) **1** und 1.64 g (10.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure-methylester zusammengegeben. Die Durchführung der Reaktion entspricht der für **2a**; die Reaktionszeit beträgt 2 h, die Reaktionstemp. 90°C ; Ausb. 2.20 g (51%), Schmp. 140°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2998.8\text{ cm}^{-1}$ (w), 1589.1 (m), 1439.6 (m), 1260.3 (vs), 1164.8 (vs), 1025.9 (s), 935.3 (m), 729.9 (s), 703.9 (m), 635.4 (s), 573.7 (w), 515.9 (m), 428.1 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.24$ (s, SCH_3). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -53.6$ (s, 6 F, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), -78.0 (s, 3 F, CF_3SO_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 26.3$ (s, SCH_3), 119.1 (q, CF_3C , $^1J_{\text{CF}} = 275.2\text{ Hz}$), 123.1 (q, CF_3SO_3 , $^1J_{\text{CF}} = 270.5\text{ Hz}$), 143.7 (q, CF_3C , $^2J_{\text{CF}} = 45.1\text{ Hz}$), 209.7 (s, S_2CSCH_3). — MS (70 eV), m/z (%): 285 (39.1) [$\text{M}^+ - 149$], 69 (100).

$\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_9\text{O}_3\text{S}_4$ (434.3) Ber. C 19.36 H 0.70 S 29.53

Gef. C 19.55 H 0.88 S 29.40

2-Ethylthio-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-trifluormethansulfonat (2c): 2.70 g (10.0 mmol) **1** und 1.78 g (10.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure-ethylester werden wie für **2a** beschrieben bei 90°C innerhalb von 2 h umgesetzt; Ausb. 2.40 g (53%), Schmp. 129°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2986.2\text{ cm}^{-1}$ (w), 1583.3 (m), 1260.2 (vs), 1186.0 (vs), 1028.8 (vs), 941.1 (m), 729.9 (s), 704.8 (m), 637.3 (s), 574.7 (w), 516.8 (w), 429.1 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.62$ (t, 3H, CH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$), 3.73 (q, 2H, CH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -53.6$ (s, 6 F, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), -78.0 (s, 3 F, CF_3SO_3). — MS (70 eV), m/z (%): 299 (4.6) [$\text{M}^+ - 149$], 69 (100).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_9\text{O}_3\text{S}_4$ (448.4) Ber. C 21.43 H 1.13 S 28.61

Gef. C 21.56 H 1.34 S 28.64

2-Ethylthio-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-tetrafluoroborat (2d): Unter N_2 werden 2.00 g (7.40 mmol) **1** und 1.41 g (7.40 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat unter Feuchtigkeitsausschluß 2 h auf 80°C erhitzt. Hierbei verfärbt sich die anfänglich orangefarbene Reaktionsmischung gelblich-braun und wird fest. Der entstandene Feststoff wird in absol. Diethylether aufgenom-

men, und nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man einen weißen Kristallfäls; Ausb. 1.90 g (65%), Schmp. 170°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2990.1\text{ cm}^{-1}$ (w), 1456.9 (w), 1271.8 (vs), 1172.5 (vs), 1112.7 (s), 1083.8 (vs), 1038.5 (vs), 935.3 (m), 700.0 (w), 533.2 (w), 521.7 (w), 441.6 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.62$ (t, 3H, CH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$), 3.72 (q, 2H, CH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -53.6$ (s, 6 F, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), -150.4 (s, 4 F, BF_4^-). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 12.3$ (s, SCH_2CH_3), 39.6 (s, SCH_2CH_3), 119.3 (q, CF_3C , $^1J_{\text{CF}} = 275.2\text{ Hz}$), 142.9 (q, CF_3C , $^2J_{\text{CF}} = 45.2\text{ Hz}$), 208.5 (s, S_2CSCH_3). — MS (70 eV), m/z (%): 299 (18.5) [$\text{M}^+ - 87$], 49 (100) [BF_2].

$\text{C}_7\text{H}_5\text{BF}_{10}\text{S}_3$ (386.1)

Ber. C 21.78 H 1.31 B 2.80 F 49.20 S 24.91

Gef. C 21.83 H 1.38 B 2.69 F 48.80 S 25.02

2-Ethylthio-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-hexachloroantimonat (2e): Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 3.24 g (7.40 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat in 20 ml absol. Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 2.00 g (7.40 mmol) **1** erhitzt man 2 h auf 40°C und beobachtet dabei eine leichte Trübung der Lösung. Das Lösungsmittel wird i. Vak. vollständig entfernt, wobei eine feste schmutziggraue Substanz zurückbleibt. Diese wird mit Dichlormethan gewaschen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Produkt als weiße Kristalle erhalten; Ausb. 0.97 g (21%), Schmp. 203.5°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2995.5\text{ cm}^{-1}$ (w), 1576.5 (m), 1436.7 (w), 1252.5 (vs), 1185.1 (vs), 1042.3 (s), 938.2 (s), 728.9 (s), 701.9 (m), 441.6 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.63$ (t, 3H, CH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$), 3.73 (q, 2H, CH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -53.6$ (s, 6 F, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 12.2$ (s, SCH_2CH_3), 40.1 (s, SCH_2CH_3), 118.9 (q, CF_3C , $^1J_{\text{CF}} = 275.2\text{ Hz}$), 142.6 (q, CF_3C , $^2J_{\text{CF}} = 45.2\text{ Hz}$), 207.6 (s, S_2CSCH_3). — MS (70 eV), m/z (%): 299 (99.3) [$\text{M}^+ - 335$], 239 (100).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_6\text{F}_6\text{S}_3\text{Sb}$ (633.7)

Ber. C 13.27 H 0.79 Cl 33.56 F 17.99 S 15.18 Sb 19.21

Gef. C 13.40 H 0.83 Cl 33.52 F 18.00 S 15.11 Sb 19.31

Kristallstrukturanalyse von 2e^[10]: Monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 11.026(6)\text{ Å}$, $b = 10.297(5)\text{ Å}$, $c = 17.907(9)\text{ Å}$; $\beta = 100.06(3)^\circ$;

Tab. 1. Atomkoordinaten von **2e**; $\bar{U}$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Sb1	0.24884(2)	0.07021(2)	0.204840(11)	0.047
C11	0.13761(9)	-0.05218(9)	0.28129(6)	0.061
C12	0.11789(8)	0.25104(9)	0.21308(6)	0.059
C13	0.37836(11)	-0.11098(11)	0.19699(11)	0.089
C14	0.11273(13)	-0.00069(11)	0.09607(6)	0.083
C15	0.38096(11)	0.14487(12)	0.31426(8)	0.087
C16	0.36112(14)	0.19298(11)	0.12904(9)	0.101
S1	0.07639(8)	0.66713(9)	0.15550(5)	0.051
S2	0.30964(8)	0.53488(11)	0.17970(5)	0.052
S3	0.18208(9)	0.58451(11)	0.31027(5)	0.056
C1	0.1905(3)	0.5949(3)	0.21699(19)	0.042
C2	0.1421(3)	0.6407(3)	0.07620(18)	0.047
C3	0.2505(4)	0.5797(4)	0.0878(2)	0.054
C4	0.0680(4)	0.6879(4)	0.0015(2)	0.065
C5	0.3274(6)	0.5438(7)	0.0286(3)	0.096
C6	0.3224(5)	0.4983(6)	0.3484(3)	0.066
C7	0.3228(7)	0.4690(8)	0.4296(3)	0.131
F1	0.1281(3)	0.7776(3)	-0.02966(14)	0.086
F2	-0.0371(3)	0.7368(3)	0.01178(15)	0.091
F3	-0.0457(3)	0.4089(3)	0.04822(14)	0.092
F4	0.4264(3)	0.4804(3)	0.05807(17)	0.101
F6b	0.2634(11)	0.4289(8)	-0.0132(6)	0.108
F5a	0.4009(8)	0.6681(8)	0.0224(5)	0.112
F6a	0.2785()	0.5240(18)	-0.0317(5)	0.153
F5b	0.3303(10)	0.6212(9)	-0.0220(5)	0.098

$V = 2002.0 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} \approx 2.10 \text{ g/cm}^3$. — Intensitätsmessung: Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, ω -Scan; $2\Theta_{\text{max}} = 60^\circ$; hkl -Bereich: ± 15 , $+14$, $+25$; 6141 unabhängige Reflexe gemessen, davon 4503 Reflexe beobachtet ($I > 2\sigma_I$); empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 23.5 \text{ cm}^{-1}$; Kristallgröße $0.5 \cdot 0.5 \cdot 0.7 \text{ mm}$; Transmissionskoeffizient $0.37 < T < 0.49$). — Strukturbestimmung: Lösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen; alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop, die Wasserstoff-Atome der CH_2 -Gruppe in gefundenen Positionen isotrop, die der CH_3 -Gruppe als Teil einer starren Gruppe mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Eine CF_3 -Gruppe ist fehlgeordnet. $R = 0.037$; $R_w = 0.043$ ($w = 1/\sigma_F^2$); Restelektronendichte $0.8 \text{ e\AA}^{-3}$. — Für die Rechnungen wurden die Programme SHELX76 und SHELXS86 verwendet^[11]. — Atomparameter finden sich in Tab. 1.

^[1] Röntgenstrukturanalyse.

^[2] M. A. Coffin, M. R. Bryce, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 401–402.

^[3] W. Dölling, A. Vogt, M. Augustin, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, 46, 133–138.

^[4] H. Gotthardt in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon Press, Oxford, **1984**, Bd. 6, S. 813–1074.

^[5] N. Lozac'h, M. Stavaux, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1980**, 27, 151–239.

^[6] N. F. Haley, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 678–679.

^[7] W. J. Kodorkovskii, O. J. Neyland, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* **1982**, 2, 131–158.

^[8] C. Maletzko, W. Sundermeyer, H. Pritzkow, H. Irngartinger, U. Huber-Patz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2025–2031.

^[9] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85–126. G. Simchen in *Advances in Silicon Chemistry* (Ed.: G. L. Larson), JAI Press, Greenwich, Connecticut, **1991**, S. 189–237.

^[10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56695, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[11] G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge **1976**; *SHELXS86*, Univ. Göttingen, **1986**.