

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>

### DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON SCHWEFELHALTIGEN SIEBENRINGEN 3. 1.3.5-TRITHIEPAN

Eckhard Weissflog<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Würzburg, Deutschland

**To cite this Article** Weissflog, Eckhard(1981) 'DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON SCHWEFELHALTIGEN SIEBENRINGEN 3. 1.3.5-TRITHIEPAN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 12: 1, 89 — 93

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648108078292

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078292>

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.

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON SCHWEFELHALTIGEN SIEBENRINGEN 3†. 1.3.5-TRITHIEPAN

ECKHARD WEISSFLOG

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700  
Würzburg, Deutschland*

(Received May 27, 1981; in final form August 10, 1981)

The reaction of 1,2-dibromoethane with 1,3-bis mercapto-2-thiopropane in high dilution leads to the formation of 1,3,5-trithiepane. The properties of this compound are described. The attempt to synthesize this compound by the reaction of 1,2-ethanedithiol with bis-bromomethyl sulfide has not yet been successful. In this reaction 1,3-dithiolane and s-trithiane are formed.

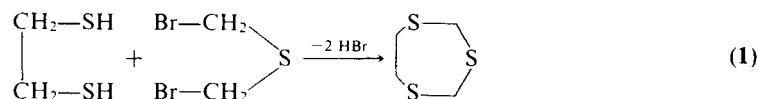
Die Umsetzung von 1,2-Dibromethan mit 1,3-Bismercapto-2-thiopropan in großer Verdünnung führt zur Bildung von 1,3,5-Trithiepan, dessen Eigenschaften hier beschrieben werden. Der Versuch, diese Verbindung durch Reaktion von 1,2-Ethandithiol mit Bis-bromomethylsulfid zu synthetisieren, gelang bisher nicht. Bei dieser Reaktion entstehen 1,3-Dithiolan und s-Trithian.

### EINLEITUNG

Im Rahmen unserer Untersuchungen an offenkettigen und cyclischen Thioethern beschäftigen wir uns auch mit der Synthese von Siebenringen, die mehr als ein Schwefelatom im Ring enthalten. Durch Anwendung von geänderten Reaktionsbedingungen bzw. völlig neuen Reaktionswegen gelang dabei die Synthese von schon bekannten Verbindungen wie 1,4-Dithiepan oder 1,2,4,6-Tetrathiepan in überraschend guten Ausbeuten. Hierüber wurde in dieser Zeitschrift schon berichtet.<sup>1,2</sup>

Für die Darstellung anderer siebengliedriger cyclischer Thioether bieten sich als Ausgangssubstanzen neben Alkandithiolen der allgemeinen Form  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$  und  $\alpha,\omega$ -Dihalogalkanen,  $\text{Br}-(\text{CH}_2)_n-\text{Br}$  auch Bismercaptane bzw. Dibromide an, in deren Alkanketten Methylengruppen durch Schwefelatome ersetzt sind. 1,3-Bismercapto-2-thiopropan,  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{SH}$  und Bis-bromomethylsulfid,  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Br}$  sind Beispiele für solche Ausgangsverbindungen, über deren Synthesen wir ebenfalls früher berichtet haben.<sup>3,4</sup>

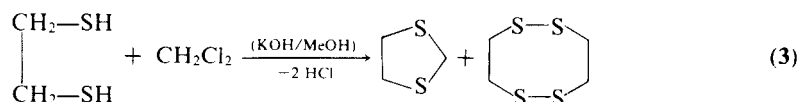
Zunächst versuchten wir, allerdings ohne Erfolg, die Titelverbindung auf folgendem Wege darzustellen:



Auf diesem Wege wurde übrigens der vergleichbare aber ungesättigte und zweifach substituierte Siebenring 1,3,5-Trithiepin-6,7-dicarbonitril dargestellt.<sup>5,6</sup> Dieser Weg ist insofern interessant, als man dabei von käuflichem Ethandithiol und leicht zug-

† Siehe auch diese Zeitschrift 6 (1979) 489 und 8 (1980) 157.

änglichem Bis-brommethylsulfid ausgehen kann. Führt man diese Reaktion in Verdünnung in Benzol als Lösungsmittel und mit Triethylamin als Hilfsbase durch, so fallen neben ca. dreißig Prozent eines wachsartigen Polymeren (Erweichung ab 40°C) noch siebzig Prozent eines öligen Rohproduktes an, aus dem durch Reinigen über Aluminiumoxid (Laufmittel: Benzol) etwa fünfundvierzig Prozent Öl und fünfundzwanzig Prozent Feststoff isoliert werden können. Das Öl, das im Vakuum destilliert werden konnte ( $Kp_{.13} = 66-67^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5970$ ; Lit.:  $Kp_{.11} = 61^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5975$ ), erweist sich als 1.3-Dithiolan. Dies konnte analytisch und spektroskopisch zweifelsfrei bewiesen werden. Der farblose Feststoff wurde aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert und als s-Trithian identifiziert ( $Fp. = 215-218^\circ\text{C}$ ). Auch bei wiederholten Versuchen, auf diesem Wege zu dem gewünschten Siebenring zu gelangen, konnte aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der entsprechenden Rohprodukte die Entstehung von 1.3.5-Trithiepan ausgeschlossen werden. Warum es bei dieser Methode zu einer Umlagerung in die beschriebenen Produkte kommt, konnte von uns bisher noch nicht geklärt werden. Unter Umständen ist aber die unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen geringe Stabilität des Bis-brommethylsulfids dafür verantwortlich. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Ausbeute an 1.3-Dithiolan wesentlich höher ist, als bei einem von uns durchgeführten Vergleichsversuch, bei dem wir von Ethandithiol und Methylenchlorid ausgingen (Gleichung 3, Ausbeute an 1.3-Dithiolan ca. 20%).

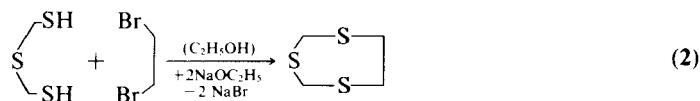


Bei dieser Reaktion konnten wir außerdem etwa drei Prozent an 1.2.5.6-Tetrathioan in Form von farblosen Nadeln vom  $Fp. = 154-156^\circ\text{C}$  isolieren. Dieser Achtring konnte durch Analysen, Infrarotspektrum,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Massenspektrum eindeutig identifiziert werden.

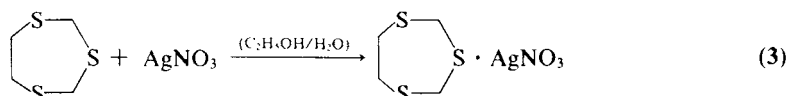
Inzwischen wurden noch weitere Reaktionen bei extremer Verdünnung durchgeführt, die die Bildung von sechs-, sieben und achthgliedrigen Ringmolekülen mit unterschiedlicher Anzahl von Schwefel- bzw. Selenatomen zum Ziel hatten. Über diese Arbeiten soll in Kürze berichtet werden. Es kann aber schon jetzt festgestellt werden, daß es bei diesen Reaktionen nicht nur zu Umlagerungen kommt, die zu kleineren Ringen führen, als sie jeweils zu erwarten wären, sondern daß in einigen Fällen unerwartet große Ringe entstehen. Die komplexe Zusammensetzung der hierbei anfallenden Rohprodukte macht die Isolierung der oft  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und massenspektroskopisch gut nachweisbaren Einzelverbindungen meist sehr schwierig. Wir sind dabei auch zu dem Schluß gekommen, daß bei praktisch allen Ringschlußreaktionen ähnliche ölige Nebenprodukte gebildet werden. Sie entstehen offenbar neben den polymeren Produkten, die durch lineares Aneinanderreihen der bifunktionellen Reaktionskomponenten entstehen. Dadurch entstehen kurze Kettenmoleküle, deren Enden durch Reaktion mit dem Lösungsmittel oder der Hilfsbase blockiert werden—z.B. Ethanol oder Natriumethanolat—und nicht intramolekular den Ring schließen. Da bei früheren Untersuchungen festgestellt worden war, daß Additionsverbindungen aus kettenförmigen Thioethern und Silbernitrat relativ instabil sind,<sup>7</sup> ergab sich eine elegante Möglichkeit zur Abtrennung der unerwünschten Nebenprodukte. Sie soll hier am Beispiel von 1.3.5-Trithiepan beschrieben werden.

## DARSTELLUNG VON 1.3.5-TRITHIEPAN

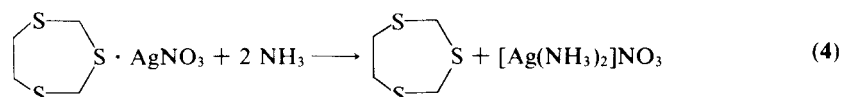
Hierzu setzten wir als alternative Reaktionskomponenten 1.3-Bis-mercapto-2-thiapropan mit 1.2-Dibromethan in absolutem Ethanol und mit Natriumethanolat als Hilfsbase um (Gleichung 2):



Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches führt neben ca. fünfundfünfzig Prozent an unlöslichem Polymeren zu etwa fünfundvierzig Prozent eines gelblichen Öls. Bei der Untersuchung dieses Rohproduktes stellten wir fest, daß es völlig andere Eigenschaften aufwies als das nach Reaktionsweg 1 (Gleichung 1) anfallende Öl. Alle Versuche, aus diesem Gemisch reine Verbindungen durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie zu isolieren, schlugen fehl. Deshalb wendeten wir ein schon früher mit Erfolg bei der Auftrennung oligomerer Thioformaldehyde erprobtes Verfahren an.<sup>8</sup> Dazu wurde das Rohprodukt in Ethanol gelöst und durch Versetzen mit Silbernitrat zu den Neutralkomplexen der im Gemisch enthaltenen Thioether umgesetzt, z.B. (Gleichung 3):



Dann wurde mit Ammoniak "umkomplexiert" (Gleichung 4):



Dabei bilden sich die freien Thioether zurück und sie können extrahiert werden. Ein Reinigungseffekt kommt dadurch zustande, daß, wie oben schon erwähnt, die Silbernitrataddukte der kettenförmigen Thioether wesentlich instabiler sind, als die entsprechenden Verbindungen von Ringen. Das hat zur Folge, daß nur die cyclischen Thioether reversibel komplexierbar und dekomplexierbar sind. In unserem Falle konnte auf diese Weise ein an 1.3.5-Trithiepan angereichertes Produkt extrahiert werden, aus dem durch einfache Umkristallisation in Ethanol oder Diethylether reines, kristallines Produkt erhalten werden konnte. Die Isolierung des entsprechenden vierzehngliedrigen Ringes, d.h. der Verbindung mit der doppelten Molekülgröße, gelang bisher nicht. Dies geht einwandfrei aus den Ergebnissen einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol hervor. Außerdem haben Vergleiche mit den Ergebnissen bei der Darstellung einer ganzen Reihe von größeren Ringen der Thioether- und Selenoetherserie gezeigt, daß sich auch diese Verbindungen zweifelsfrei massenspektroskopisch identifizieren lassen. Über einige dieser Ergebnisse soll in Kürze in dieser Zeitschrift berichtet werden. Wir konnten zeigen, daß sich auch sechzehngliedrige Ringe und offene Ketten bis zu einer Länge wie die der Verbindung  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---O---(CH}_2\text{S)}_7\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_3$  massenspektroskopisch noch eindeutig nachweisen lassen.

## EIGENSCHAFTEN

Das auf diesem Weg dargestellte 1.3.5-Trithiepan bildet fast quadratische, farblose Rauten vom Fp. = 68–69°C, die in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind.

Analysen: C Gef. 31,90 (Ber. 31,55); H 5,30 (5,29)%; Molekulargewicht: Gef. 152 (massenspektroskopisch), 146 (kryoskopisch) (Ber. 152,3) für  $C_4H_8S_3$ .

Infrarotspektrum (KBr-Preßling): 2960, 2900, 2860, 2795, 1425, 1405, 1375, 1305, 1295, 1278, 1262, 1222, 1192, 1153, 1095, 1020, 1000, 928, 900, 875, 850, 818, 800, 760, 742, 730, 679, 650, 614, 435, 428, 405, 388, 365, 345, 253, 245, 230, 215 und 208  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR-Spektrum (ca. 5%-ige Lösung in  $CDCl_3$ /TMS intern):  $S-CH_2-CH_2-S$  (s)  $\delta = 3,00$  ppm;  $S-CH_2-S$  (s)  $\delta = 4,20$  ppm; Verhältnis = 1:1.

Die Aufnahme eines hochaufgelösten Tieftemperatur- $^1H$ -NMR-Spektrums ergab auch bei  $-90^\circ C$  außer einer leichten Verbreiterung der beiden Signale und einem Temperaturschift zu höherem Feld ( $\Delta\delta = 0,47$  bzw.  $0,20$  ppm) wie erwartet keine Ergebnisse. Wie an vergleichbaren,  $C-S-C-S$ -Einheiten enthaltenden Verbindungen beobachtet wurde, ist offenbar auch dieser Siebenring erheblich länger beweglich, als  $S-S$ -Bindungen enthaltende Spezies, bei denen, z.B. im Fall von 1.2.3.5.6-Pentathiepan (Lenthionin), das Einfrieren der Ringinversion schon um  $-60^\circ C$  festgestellt wurde.<sup>9</sup>

## EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung von 1.3.5-Trithiepan: 37,6 g 1.2-Dibromethan (0,2 mol) und 25,25 g 1.3-Bis-mercapto-2-thiapropan (0,2 mol), jeweils in 250 ml abs. Ethanol gelöst, werden gleichzeitig langsam zu einer Lösung von 9,2 g Natrium (0,4 mol) in 1000 ml abs. Ethanol getropft. Dabei wird gerührt und für insgesamt 24 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, und der Rückstand mit jeweils 500 ml Benzol und Wasser extrahiert. Das Polymere erhält man beim Absaugen der Extrakte als Rückstand. Beim Einengen der organischen Phase verbleibt ein gelbliches, öliges Rohprodukt. Dieses wird in Ethanol gelöst und mit wäßriger  $AgNO_3$ -Lösung bis zur vollständigen Fällung versetzt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und mit einem Gemisch aus 250 ml Benzol und 250 ml conc.  $NH_3$ -Lösung für ca. 30 min gerührt. Nach erneutem Absaugen wird die organische Phase abgetrennt und bis zur Trockene eingeeengt. Der noch wachsartige Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Die ausfallenden farblosen Rauten werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die silberhaltigen Filtrate und Rückstände können durch Behandlung mit conc.  $HNO_3$  und Ausfällen des Silbers als  $Ag_2O$  (mit  $NaOH$ ) aufbereitet werden.

Ausbeuten: Polymeres: 15,75 g (55%) farbloses, amorphes Produkt vom Schmelzbereich 205–225°C; Rohprodukt: 13,70 g (45%) gelbes Öl; reines 1.3.5-Trithiepan: 1,52 g (5%) farblose, fast quadratische Rauten vom Fp. = 68–69°C.

## DANK

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und dem Freistaat Bayern danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Der Société Nationale Elf Aquitaine (Production) danke ich für die Überlassung von Ausgangssubstanzen und Herrn Professor Dr. Max Schmidt danke ich für die Ermöglichung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. Scheutzwow danke ich für die Aufnahme des Tieftemperatur-NMR-Spektrums.

## LITERATUR

1. E. Weissflog, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 489 (1979).
2. E. Weissflog, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 157 (1980).

3. E. Weissflog und M. Schmidt, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 453 (1979).
4. E. Weissflog und M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **437**, 146 (1977).
5. A. Van Schnoor, E. Jacobi, S. Lust und H. Flemming (E. Merck A. G.) DBP 1060655 (1959); CA **55** 7748 (1961).
6. E. Jacobi, D. Erdmann, S. Lust und W. Wirtz (E. Merck A. G.) DBP 1134552 (1962); CA **57**, 12861 (1962).
7. E. Weissflog, DFG-Forschungsbericht (1976).
8. M. Schmidt und E. Weissflog, *Z. anorg. allg. Chem.*, **406**, 271 (1974).
9. R. M. Moriarty, N. Ishibe, M. Kayser, K. C. Ramey und H. Gisler, Jr., *Tetrahedron Letters*, **55**, 4883 (1969).