

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>

NEUE ERGEBNISSE BEI DER SPALTUNG VON THIOETHERN MIT NATRIUM IN FLÜSSIGEM AMMONIAK. ABTRENNUNG VON 1.3.5-TRITHIAPENTAN ÜBER 1.5-BIS-(TRIMETHYLSILYL)-1.3.5-TRITHIAPENTAN ALS ZWISCHENSTUFE

Eckhard Weissflog^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, Würzburg, W-Deutschland

To cite this Article Weissflog, Eckhard(1983) 'NEUE ERGEBNISSE BEI DER SPALTUNG VON THIOETHERN MIT NATRIUM IN FLÜSSIGEM AMMONIAK. ABTRENNUNG VON 1.3.5-TRITHIAPENTAN ÜBER 1.5-BIS-(TRIMETHYLSILYL)-1.3.5-TRITHIAPENTAN ALS ZWISCHENSTUFE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 2, 233 – 240

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308075946

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308075946>

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.

NEUE ERGEBNISSE BEI DER SPALTUNG VON THIOETHERN MIT NATRIUM IN FLÜSSIGEM AMMONIAK.† ABTRENNUNG VON 1.3.5-TRITHIAPENTAN ÜBER 1.5-BIS-(TRIMETHYLSILYL)-1.3.5-TRITHIAPENTAN ALS ZWISCHENSTUFE

ECKHARD WEISSFLOG

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

(Received August 4, 1981; in final form September 2, 1982)

Recent results show that the cleavage of oligomeric and polymeric thioformaldehydes or polymethylenedisulfide by sodium in liquid ammonia, followed by treatment with an excess of hydrochloric acid, leads to the formation of mercaptothioethers, $\text{CH}_3(\text{SCH}_2)_n\text{SH}$, bis-mercaptothioethers, $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_m\text{H}$ and thioalkanes, $\text{CH}_3(\text{SCH}_2)_x\text{SCH}_3$. The identification and isolation of various components of these mixtures are described. The separation of pure 1.3.5-trithiapentane by silylation, distillation and cleavage with hydrogen chloride is of interest for its synthesis starting from easily available compounds like s-trithiane, polymethylenesulfide or polymethylenedisulfide. The silylated derivatives of 1.3.5-trithiahexane and 1.3.5-trithiapentane are described.

Die Spaltung von oligomeren und polymeren Thioformaldehyden oder Polymethylenedisulfid mit Natrium in flüssigem Ammoniak, mit anschließender Umsetzung mit überschüssiger Salzsäure, führt nach neuesten Untersuchungen zu Mercaptothioethern, $\text{CH}_3(\text{SCH}_2)_n\text{SH}$, Bis-mercaptothioethern, $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_m\text{H}$ und Thioalkanen $\text{CH}_3(\text{SCH}_2)_x\text{SCH}_3$. Die Identifizierung und Isolierung der verschiedenen Komponenten dieser Gemische werden beschrieben. Die Abtrennung von reinem 1.3.5-Trithiapentan durch Silylierung, Destillation und Rückspaltung mit Chlorwasserstoff ist für dessen Synthese, ausgehend von leicht zugänglichen Verbindungen wie 1.3.5-Trithian, Polymethylensulfid oder Polymethylenedisulfid, von Interesse. Die Silylivate von 1.3.5-Trithiahexan und 1.3.5-Trithiapentan werden beschrieben.

EINLEITUNG

Bereits früher konnten wir zeigen, daß die Spaltung von Thioethern oder Polymethylenedisulfid mit Natrium in flüssigem Ammoniak die Synthese von Mercaptothioethern ermöglicht.¹ Dabei wurden die Verbindungen 1.3-Dithiabutan (2-Thiapropan-1-thiol) **1**, 1.3.5-Trithiahexan (2.4-Dithiapentan-1-thiol) **2** und 1.3.5-Trithiapentan (Bis-(mercaptomethyl)-sulfid) **3** in reiner Form erhalten. Diese SH-funktionellen Verbindungen wurden von uns inzwischen als Ausgangsmaterialien bei der Synthese von neuen Thioalkanen, Thioselenoalkanen, Cyclothioalkanen und Cyclothioselenoalkanen eingesetzt.²⁻⁵

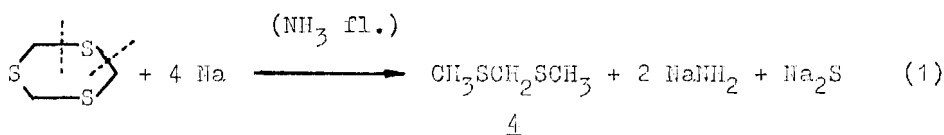
Eine genauere Untersuchung der bei wiederholten Versuchen angefallenen Gemische und der bei der fraktionierten Destillation anfallenden höher flüchtigen Komponenten zeigte, daß bei allen Spaltungsreaktionen von Thioformaldehyden oder Polymethylenedisulfid Gemische aus Mercaptothioethern, $\text{CH}_3(\text{SCH}_2)_n\text{SH}$, Bis-mercaptothioethern, $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_m\text{H}$ und Thioalkanen, $\text{CH}_3(\text{SCH}_2)_x\text{SCH}_3$ entstehen. Diese

† Siehe auch diese Zeitschrift **6**, 453 (1979)!

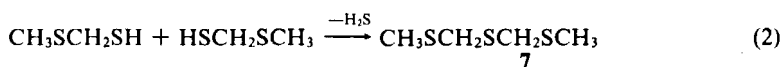
Ergebnisse entsprechen völlig denen, die bei den Spaltungen von analogen Selenverbindungen erhalten wurden.⁶

SPALTUNG VON 1.3.5-TRITHIAN

Bei der Umsetzung von 1.3.5-Trithian mit Natrium in flüssigem Ammoniak fallen als Hauptprodukte Mercaptothioether an.¹ Die Bildung von Thioalkanen ($x = 0.1$) kann folgendermaßen beschrieben werden:



Entsprechend sollten sich bei Anwendung von größeren Mengen an Natrium auch Dimethylsulfid **5** und Methanthiol **6** bilden. Letzteres fällt zunächst als Natriumsalz an, beim Versetzen mit Salzsäure entweicht das freie Methanthiol aus der Reaktionsmischung. Wir konnten bei Spaltungen mit sechs Äquivalenten Natrium pro Äquivalent $(\text{CH}_2\text{S})_3$ jedoch nur geringe Mengen an Methanthiol nachweisen. Bei der Kondensation der leichtflüchtigen Reaktionsprodukte fiel hauptsächlich flüssiger Schwefelwasserstoff an, d.h. der Abbau des Sechsrings läuft bis zu Natriumsulfid und Methan. Da wir bei der Destillation der Rohgemische der 1.3.5-Trithianspaltungen auch das Thioalkan 2.4.6-Trithiaheptan **7** nachweisen konnten, nehmen wir an, daß es unter den vorliegenden Bedingungen (150–170°C Badtemperatur) zur Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus zwei Molekülen Mercaptothioether kommen kann, z.B.:



Analoge Kondensationsreaktionen werden bei "normalen" Mercaptanen erst bei wesentlich höheren Temperaturen beobachtet.⁷ Die eindeutige Identifizierung der Thioalkane gelang durch Vergleiche mit den reinen Verbindungen, die zum ersten Mal von F. Féhér und K. VOGELBRUCH dargestellt worden sind.⁸ Wir konnten sie nach analogen Verfahren mit zum Teil leichter zugänglichen Ausgangssubstanzen darstellen.⁵ Die Identifizierung der Thioether mit verschiedener Kettenlänge, die in den Rohprodukten der Spaltungen neben Mercaptothioethern und Bis-mercaptothioethern anfallen, gelang durch IR-, ¹H-NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen. Eine Abtrennung von reinen Thioalkanen aus den Gemischen gelingt weder durch Destillation noch auf chromatographischem Wege. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß Thioalkane der allgemeinen Form $\text{CH}_3(\text{SCH}_2)_x\text{SCH}_3$ auch bei der Umsetzung von Natriumsulfid mit Methylenchlorid in wäßrig-methanolischer Lösung gebildet werden.⁹ Bei dieser Reaktion, die zum ersten Mal von M. SCHMIDT und K. BLAETTNER durchgeführt wurde,¹⁰ entstehen als Hauptprodukte oligomere und polymere Thioformaldehyde.¹¹ Die langkettigen Thioalkane—wir konnten inzwischen auch die Ketten mit $x = 5$ und 6 durch Umsetzung von **1** bzw. **2** mit 1.3-Dibrom-2-thiopropan, $\text{BrCH}_2\text{SCH}_2\text{Br}$ synthetisieren⁵—eignen sich

TABELLE 1

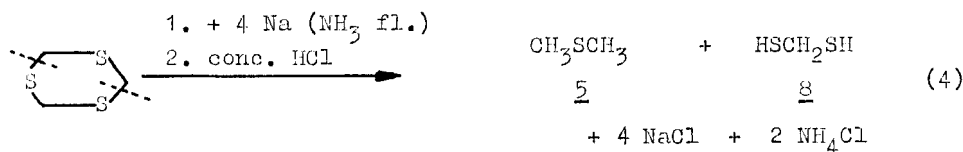
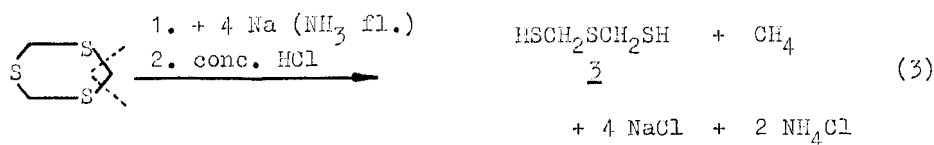
Übersicht über die Zusammensetzung der Fraktionen bei der Destillation der Rohgemische der Spaltungen von $(\text{CH}_2\text{S})_{3,4,\infty}$ und $(\text{CH}_2\text{S}_2)_\infty$

Spaltung von:	Fraktion	Produkte max. Ausbeute ^a	Kp(°C)/Druck(Torr)
$(\text{CH}_2\text{S})_3$	1	1	40/20
	2	2	50/0.2
	3	2, 7, 8, 3	bis 80/0.2
	Rückst.	$(\text{CH}_2\text{S})_3$, 13	—
$(\text{CH}_2\text{S})_4$	1	1	40/20
	2	2, 3	71/3
	3	9, 7, 10	60/0.2
	4	$(\text{CH}_2\text{S})_{3,4}$, 10	97–110/0.1
$(\text{CH}_2\text{S})_\infty$	Rückst.	$(\text{CH}_2\text{S})_4$, 13	—
	1	1	33/10
	2	2, 3	55–60/1
	3	2, 9, 3, 4, 7	—
$(\text{CH}_2\text{S}_2)_\infty$	Rückst.	$(\text{CH}_2\text{S})_3$	bis 98/1
	13, $(\text{CH}_2\text{S})_3$	40	—
	1	1, 8	40/25
	2	3	115/25
$(\text{CH}_2\text{S}_2)_\infty$	3	3, 13	66–97/0.3
	Rückst.	Polym.	—
		7	—

^aWerte schwanken mit wechselndem Verhältnis der Edukte. Die leichter flüchtigen Produkte H_2S , 6 = CH_3SH und 5 = CH_3SCH_3 sind nicht aufgeführt. 1 = $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SH}$, 2 = $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SH}$, 9 = $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SH}$, 8 = HSCH_2SH , 3 = $\text{HSCH}_2\text{SCH}_2\text{SH}$, 4 = $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_3$, 7 = $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SCH}_3$, 10 = $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SCH}_3$, 13 = längerkettige nicht identifizierte Produkte.

als lösliche Modellsubstanzen mit alternierender Anordnung von Kohlenstoff- und Schwefelatomen. Die Eigenschaften dieser Kettenmoleküle werden mit zunehmender Kettenlänge denen von polymerem Thioformaldehyd vergleichbar.

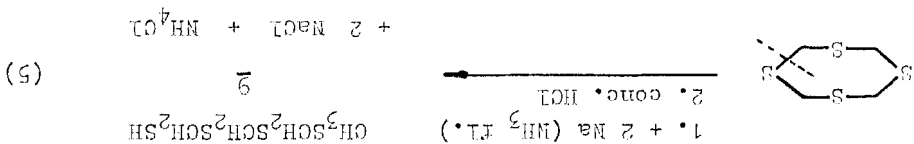
Bei der Spaltung von 1.3.5-Trithian entstehen auch die Bis-mercaptothioether 1.3-Dithiopropan (Methandithiol) 8 und 1.3.5-Trithiapentan (Bis(mercaptomethyl)sulfid) 3 ($m = 1$ bzw. 2). Ihre Bildung ist wie folgt zu formulieren:



Die Abtrennung von reinem 3 aus den Gemischen gelingt auf dem weiter unten beschriebenen Wege. Die Zusammensetzung der Gemische ist in Tabelle 1 aufgeführt.

SPALTUNG VON 1.3.5.7-TETRATHIOCAN

Bei der Umsetzung von 1.3.5.7-Tetrathioacan, $(\text{CH}_2\text{S})_4$ mit zwei Äquivalenten Natrium sollten nicht nur längerkettige Thioalkane und Bis-mercaptathioether (2.4.6-Tritithiaheptan-1-thiol), $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SH}$ 9 neben den oben beschriebenen Verbindungen gebildet werden, z.B.:



9 konnte bisher nicht in reiner Form aus den Reaktionsgemischen abgetrennt werden. Diese Verbindung fällt stets im Gemisch mit dem Thioalkan 2.4.6.8-Tetrathianonan ($x = 3$) 10 an, das bei Kondensationsreaktionen, analog zu Gleichung (2), aus Mercaptathioethern entsteht. Es muß nach unseren Erfahrungen mit diesen Verbindungen bezweifelt werden, daß Mercaptathioether mit $n > 2$ oder Bis-mercaptathioether mit $m > 2$ auf destillativem oder gaschromatographischem Wege in reiner Form erhalten werden können. Bei den dazu erforderlichen relativ hohen Temperaturen kommt es nicht nur zur Abspaltung von H_2S unter Bildung von längeren Kettenmolekülen—weshalb bei der Destillation der Gemische immer auch schwer flüchtige Rückstände verbleiben—sondern die C-S-C-Ketten können auch Spaltung von s-Tetrathioacan oder Polymethylensulfid immer auch trimeren Thioformaldehyd als ein Reaktionsprodukt isolieren. Als einziges Mercaptan konnten wir in beiden Fällen die Verbindung 1 durch Destillation in reiner Form erhalten. Das in den höheren Fraktionen (siehe Tabelle!) anfallende Gemisch aus 2 und 3 konnte nach dem unten beschriebenen Verfahren getrennt werden.

SPALTUNG VON POLYMETHYLENSULFID

Wie schon früher beschrieben¹ reagiert auch Polymethylensulfid, $(\text{CH}_2\text{S})_n$ mit Natrium in flüssigem Ammoniak unter Bildung von ähnlichen Reaktionsgemischen, wie sie bei der Spaltung der oligomeren Formen entstehen. Auch hier konnten wir den Mercaptathioether 9 nur spektroskopisch nachweisen. Als reine Verbindung kann 1 als erste Fraktion (siehe Tabelle!) abgetrennt werden. Da auch hier ein Gemisch aus 2 und 3 in nennenswerter Menge anfällt, das für die Gewinnung von reinem 3 dienen kann, bietet sich Polymethylensulfid als Ausgangssubstanz für die Synthese dieses Bis-mercaptathioethers an.

SPALTUNG VON POLYMETHYLENDISULFID

Bei der Spaltung von Polymethylenendisulfid mit Natrium sollte es nach dem oben

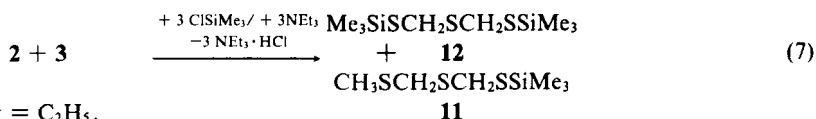
beschriebenen Verfahren hauptsächlich zur Bildung von 1,3-Dithiapropan (Methandithiol), HSCH_2SH **8** kommen:



Bei früheren Versuchen konnten wir jedoch überraschenderweise nur das höhere Homologe dieser Reihe von Bis-mercaptothioethern, also **3** isolieren. **3** sollte, wie bereits von M. SCHMIDT und L. ENDRES beschrieben, normalerweise nur bei der Spaltung des Polymeren der Form $(\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{S})_y$ entstehen.¹² Eine Wiederholung der Umsetzung nach Gleichung (6) mit größeren Substanzmengen zeigte nun, daß das Rohprodukt auch das eigentlich erwartete Bismercaptan **8** enthält, jedoch in mit **3** verglichen relativ geringer Menge. Bei der Destillation fällt **8** zusammen mit geringen Mengen an **1** als erste Fraktion an (siehe Tabelle 1). **3** dagegen kann bei der Spaltung von Polymethyldisulfid in reiner Form abgetrennt werden. Die Frage wie es zur Bildung dieses Bis-mercaptothioethers aus $(\text{CH}_2\text{S}_2)_y$ kommen kann, ist bis jetzt noch ungeklärt. Eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung des Polymeren kann ausgeschlossen werden, da sich dieses mit nahezu quantitativer Ausbeute bei der Reaktion von Natriumdisulfid mit Methylenchlorid bildet. Es muß also entweder bei der Spaltung oder auch im Verlauf der anschließenden Destillation zu Kondensations- oder Disproportionierungsreaktionen kommen, bei denen dann die erwähnten Verbindungen entstehen. Eine weitergehende Deutung dieser Phänomene erscheint uns rein spekulativ.

ABTRENNUNG VON 1,3,5-TRITHIAPENTAN AUS GEMISCHEN MIT MERCAPTOTHIOETHERN

Wie oben beschrieben fällt mit Ausnahme der Spaltung von Polymethyldisulfid **3** stets im Gemisch mit Mercaptothioethern, vor allem zusammen mit **2**, an. Uns gelang die Isolierung von reinem **3** aus diesen Gemischen durch die Überführung in die Trimethylsilylderivate:



Me = CH_3 ; Et = C_2H_5 .

Die Siedepunkte dieser Verbindungen unterscheiden sich wesentlich deutlicher voneinander, als die der freien Mercaptoverbindungen. **12** kann deshalb in reiner Form durch Destillation abgetrennt werden. Diese Verbindung konnte bereits früher von M. SCHMIDT und L. ENDRES durch Umsetzung von reinem **3** mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin dargestellt werden,¹³ ihre Eigenschaften wurden aber bisher noch nicht publiziert. Es sei erlaubt diese mit den Eigenschaften von **11** zu vergleichen (siehe Tabelle 2). 1-Trimethylsilyl-1,3,5-trithiahexan **11** konnte von uns ebenfalls auf analoge Weise in reiner Form aus **2** durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan/Triethylamin erhalten werden.¹⁴ Beide Silylderivate stellen farblose Flüssigkeiten dar, die an feuchter Luft zu Hexamethyldisiloxan und den

TABELLE 2

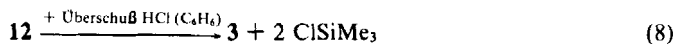
Vergleich der Silylderivate von 2 und 3.

$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SSi}(\text{CH}_3)_3$ 11			$(\text{CH}_3)_3\text{SiSCH}_2\text{SCH}_2\text{SSi}(\text{CH}_3)_3$ 12	
$K_{p0.3}$: 67–8°C; $K_{p1.5}$: 98–9°C ^a			$K_{p0.1}$: 69–70°C ¹³ ; $K_{p0.05}$: 84°C ^a	
¹ H-NMR-Daten (Lsg. ca 5% in C ₆ H ₆ , TMS int.; Werte in ppm)				
Gruppe	Chem. Versch.	Intens.	Chem. Versch.	Intens.
SiCH ₃	(s) 0.27	9	(s) 0.27	9
SCH ₃	(s) 1.98	3	— —	—
SCH ₂ SC	(s) 3.77	2	— —	—
CH ₂ SSi	(s) 3.70	2	(s) 3.96	2

^a Destillation über Spaltrohrkolonne HMS 200, Fa. Fischer Labortechnik.

Mercaptoverbindungen hydrolysieren (Geruch!). Als weitere "Geruchskomponente" tritt bei allen Silylverbindungen dieser Art auch noch Hexamethyldisilthian, (CH₃)₃SiSSi(CH₃)₃ auf. Durch die Umsetzung der Mercaptogruppen mit Trimethylchlorsilan kann es bei der Destillation nicht mehr zur Abspaltung von H₂S (Kondensationsreaktionen) kommen. Dagegen konnten wir aber interessante Austauschreaktionen beobachten, die bei der Umsetzung nach Gleichung (7) zu einer Anreicherung an 12 führten. Über diese Umsetzungen, zum Beispiel die Entstehung von Bis-mercaptothioethern aus Mercaptothioethern, soll in Kürze berichtet werden.¹⁵

Die Silylderivate lassen sich in benzolischer Lösung mit Chlorwasserstoff quantitativ in die Ausgangsprodukte zurückspalten, z.B.:



3 verbleibt beim Abdestillieren der leichter flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches als Rückstand. Eine Destillation erübrigt sich.

Die Spaltung von oligomeren oder polymeren Thioformaldehyden mit Natrium in flüssigem Ammoniak, Überführung der Mercapto und Bis-mercaptothioether in die Silylderivate und ihre Destillation mit anschließender Rückspaltung mit Chlorwasserstoff bzw. die Spaltung von Polymethylenedisulfid mit anschließender Destillation können als zwei alternative Verfahren zur Darstellung des Bis-mercaptothioethers 3 empfohlen werden. Sie eignen sich als Laborverfahren, weil sie von leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen ausgehen (s-Trithian ist käuflich, Polymethylensulfid ist praktisch ein Abfallprodukt bei der Thioformaldehyddarstellung und Polymethylenedisulfid ist in einem Schritt in nahezu quantitativer Ausbeute aus Natriumsulfid, Schwefel und Methylenchlorid darstellbar) und in wenigen Reaktionsschritten mit hohen Ausbeuten zum gewünschten Produkt führen. Das technische Verfahren—Umsetzung von wäßrigem Formaldehyd mit flüssigem Schwefelwasserstoff im Autoklav¹⁶—ist im Labor nur schwer durchzuführen. Arbeitet man bei Normaldruck—auf diese Weise wurde 3 schon 1890 von E. BAUMANN erhalten¹⁷—so fallen sehr schwer aufzuarbeitende Gemische an. Das früher publizierte Verfahren, bei dem ein Polymeres der Form (SCH₂SCH₂S)_y gespalten wird,¹² ist ebenfalls leicht im Labor durchzuführen, es sind aber einige Schritte mehr auszuführen, die zum Teil mit erheblich geringeren Ausbeuten verlaufen. Jedoch ist dieses Verfahren sehr leicht für die Synthese der Selenanaloge von 3 modifizierbar.¹⁸

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Spaltung von oligomeren und polymeren Thioformaldehyden bzw. Polymethylendisulfid: nach.¹

2. Darstellung der Trimethylsilylderivate von **2** und **3**: 13.3 g eines Gemisches aus gleichen Teilen von **2** und **3** (je ca. 0.05 mol) werden mit 16.35 g (20.4 ml, 0.15 mol) Trimethylchlorsilan in 200 ml Benzol vorgelegt. Unter Rühren und Luftausschluß werden langsam 15.15 g (20.85 ml, 0.15 mol) Triethylamin zuge tropft. Nach dreistündigem Erhitzen zum Rückfluß wird von ausgefallenem Triethylammoniumhydrochlorid abfiltriert und eingengt. Der Rückstand—überwiegend **11** und **12**—wird im Vakuum destilliert. **11**: $K_{p,0.3}$: 67–68°C. Ausbeute: 8.8 g = 82.8% bezogen auf **2** (Ein Ansatz mit 1.4 g **2** erbrachte eine Ausbeute von 2.2 g = 95% an **11**).

Analysen: C Gef. 33.9 (Ber. 34.0); H 7.9 (7.5); S 45.4 (45.2) %; Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 212 (212.5) für $C_6H_{16}S_3Si$.

Infrarotspektrum (Film zwischen KBr-Platten; Durchlässigkeit 75–85%): 2998 m (ν_s C—H; CH_3Si); 2958 s (ν_{as} C—H; CH_3Si); 2995 m, sd (ν_{as} C—H; CH_3Si); 2920 s (ν_s C—H; CH_3Si); 1442 m, 1425 m (δ C—H; CH_3Si); 1410 m, 1387 m (δ C—H; CH_3Si); 1253 vs (δ_s (Si) CH_3); 1199 s (C—H-wagg.; CH_2); 1055 m (ν Si—C); 973 m, 963 m (S— CH_3 -rock); 845 vs, 755 m (Si— CH_3 -rock); 785 m, 745 m, 702 m, 658 w (ν C—S); 631 s (ν_s SiC_3); 453 s (ν Si—S) (cm^{-1}).¹⁹

Massenspektrum (Ionenquellentemperatur 220°C; Emissionsstrom 280 μA ; Elektronenenergie 70 eV; Tieftemperatureinlaß 20°C):

Masse (ME)	Fragment	Intensität (%)
45	CHS^+	57.9
61	$CH_3SCH_2^+$	28.2
75	CH_3SiS^+	100.0
105	$(CH_3)_3SiS^+$	7.6
119	$(CH_3)_3SiSCH_2^+$	7.6
149	$(CH_3)_2SiSCH_2SCH^+$	35.4
212	$(CH_3)_3SiSCH_2SCH_2SCH_3^+$	0.8

12: $K_{p,0.05}$: 84°C (Spaltrohrkolonne Fa. Fischer); Lit.¹³ $K_{p,0.1}$: 69–70°C (einfache Destille). Ausbeute: 8.79 g = 65% bezogen auf **3**. (Lit.:¹³ 0.1 molarer Ansatz erbringt Ausbeute von 1.4 g = 51.7% **12**).

Analysen: C Gef. 35.2 (Ber. 35.5); H 7.5 (8.2); S 35.0 (35.5) %; Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 270 (270.6) (Lit.:¹³ kein Molekülpeak) für $C_8H_{22}S_3Si_2$.

Infrarotspektrum (Film zwischen KBr-Platten; Durchlässigkeit 70–85%): 2958 s (ν_{as} C—H; CH_3Si); 2918 m (ν_s C—H; CH_3Si); 2900 m (ν_{as} C—H; CH_2S ?); 1405 m (δ_{as} C—H; CH_3Si); 1388 m (CH_2 -bend.); 1320 w (CH_3 -sym.-bend.); 1250 vs (δ_s C—H; CH_3Si); 1193 s (C—H-wagg.; CH_2); 1053 m, br. (ν Si—C); 838 vs, 750 s (Si— CH_3 -rock); 781 m, 740 s, 715 m, 692 m, 655 w (ν C—S); (692 m, ν_{as} SiC_3 ?); 629 vs (ν_s SiC_3); 470 m, 452 s (ν Si—S) (cm^{-1}).¹⁹

Massenspektrum (Ionenquellentemperatur 200°C; Emissionsstrom 300 μA ; Elektronenenergie 70 eV; Referenzeinlaßtemperatur 140°C): (Fortsetzung von Seite 9)

Masse (ME)	Fragment	Intensität (%)
45	CHS^+	20.9
59	CH_2SCH^+	8.6
73	$(CH_3)_3Si^+$	62.3
93	$CH_3SCH_2S^+$	15.1
119	$(CH_3)_3SiSCH_2^+$	6.9
147	$CH_2SiSSi(CH_3)_3^+$	100.0
163	$(CH_3)_3SiSSi(CH_3)CH^+$	8.5
178	$(CH_3)_3SiSSi(CH_3)_2^+$	1.5
224	$(CH_3)_3SiSCH_2SSi(CH_3)_3^+$	0.9
270	$(CH_3)_3SiSCH_2SCH_2SSi(CH_3)_3^+$	0.2

3. Spaltung der Silylderivate mit Chlorwasserstoff: Durch die Lösung der Silylderivate in Benzol wird bei Rückflußtemperatur solange ein trockener HCl-Strom geleitet bis im 1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches die Signale der Ausgangsverbindungen (Vergleiche: Tabelle 2!) verschwunden sind. Dann wird das Lösungsmittel zusammen mit Resten an HCl und Trimethylchlorsilan abdestilliert.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und dem Freistaat Bayern danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Herrn Professor Dr. Max Schmidt danke ich für die Ermöglichung dieser Untersuchungen. Frau Monika Herterich und Herrn Rainer Brand danke ich für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.

LITERATUR

1. E. Weißflog und M. Schmidt, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 453 (1979).
2. E. Weißflog, *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 89 (1981).
3. E. Weißflog, *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 141 (1982).
4. E. Weißflog, Habilitationsschrift, Würzburg (1981).
5. E. Weißflog, *Phosphorus and Sulfur*, in Vorbereitung.
6. E. Weißflog, *Phosphorus and Sulfur*, in Vorbereitung.
7. Houben-Weyl, *Bd. IX*, **46** (1955).
8. F. Féhér und K. Vogelbruch, *Chem. Ber.*, **91**, 996 (1958).
9. E. Weißflog, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.
10. M. Schmidt und K. Blaettner, *Angew. Chem.*, **71**, 407 (1959).
11. M. Schmidt, K. Blaettner, P. Kochendörfer und H. Ruf, *Z. Naturforsch.*, **21b**, 622 (1966).
12. M. Schmidt und L. Endres, *Z. Naturforsch.*, **30b**, 632 (1975).
13. L. Endres, Dissertation, Würzburg (1975).
14. E. Weißflog, Dissertation, Würzburg (1974).
15. E. Weißflog, *Phosphorus and Sulfur*, in Vorbereitung.
16. Y. Labat, S.N.E.A.(P.), Ger. Offen. 1,921,776 (1969); *C.A.*, **72**, 31218 t (1970), sowie persönliche Mitteilungen.
17. E. Baumann, *Chem. Ber.*, **23**, (1), 1869 (1890).
18. M. Schmidt und G. G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 1419 (1980).
19. Die Zuordnung erfolgte nach: M. Ohsaku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47** (4), 965 (1974); D. Welti und D. Whittaker, *J. Chem. Soc.*, **4372** (1962); K. A. Hooten und A. L. Allred, *Inorg. Chem.*, **4**, 671 (1965); E. W. Abel, *J. Chem. Soc.*, **4406** (1960); H. Schmidbaur und S. Waldmann, *Chem. Ber.*, **97**, 3383 (1964).