

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 1. 1.4-DITHIEPAN

Eckhard Weissflog<sup>a</sup>

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

**To cite this Article** Weissflog, Eckhard(1979) 'DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON SCHWEFELHALTIGEN SIEBENRINGEN 1. 1.4-DITHIEPAN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 6: 3, 489 — 490

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086647908069910

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908069910>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

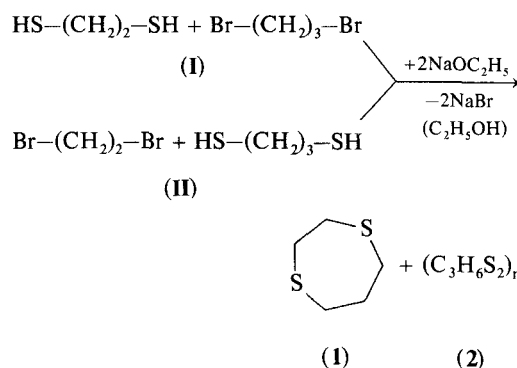
This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

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.

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

The reactions of 1,2-ethane dithiole with 1,3-dibromo propane or 1,2-dibromo ethane with 1,3-propane dithiole, carried out in high dilution, lead to the formation of 1,4-dithiepane in good yields. All available properties of this compound are described.

Wege (I) bzw. (II) an:



Diese Verbindung ist schon seit 1899 bekannt,<sup>1</sup> wurde damals nicht in reiner Form, sondern nur als Derivat isoliert. Später wurde dieser Heterocyclus nur im Zusammenhang mit anderen schwefelhaltigen Ringsystemen kurz erwähnt.<sup>2,3</sup> Durch Anwendung des Verdünnungsprinzips, das auch bei der Synthese von anderen schwefelhaltigen Ringen gute Ergebnisse erzielen läßt, kann die Ausbeute an 1.4-Dithiepan beträchtlich gesteigert werden.

Authenried und Wolff<sup>1</sup> machten keine Angaben über die Ausbeute (Rohprodukt), Meadow und Reid<sup>2</sup> isolierten etwa zehn Prozent der reinen Verbindung. Wir konnten durch Anwendung des Verdünnungsprinzips auf beiden Wegen jeweils ca. 60 Prozent Monomeres, (1) neben 23 Prozent Polymerem, (2) isolieren.

Für die Darstellung des Siebenringes bieten sich die

(1) bildet farblose, schuppige, oft rautenförmige Kristalle von charakteristischem Geruch; Schmp. =

47–49°C; unter vermindertem Druck gut sublimierbar.

Analysen: C Gef. 44,35 (Ber. 44,75); H 7,08 (7,46)%; Molekulargewicht Gef. 134 (Ber. 134) für  $C_5H_{10}S_2$ .

Infrarotspektrum (KBr-Preßling): 2965, 2955, 2930, 2910, 2865, 2850, 1445, 1422, 1416, 1412, 1404, 1297, 1263, 1170, 1073, 846, 743, 688, 678, 652, 439 und 302 ( $cm^{-1}$ ).

$^1H$ -NMR-Spektrum (ca. 5%-ige Lsg. in  $CCl_4$ , TMS extern):  $-S-CH_2-S-$  (S) = 2,88 ppm;  $-CH_2-C-CH_2-$  (T) = 3,02 ppm;  $-C-CH_2-C-$  (Quint.) = 2,02 ppm;  $J_{CH_2-CH_2} = 6,2$  Hz; keine weitere Aufspaltung bis  $-35^\circ C$ .

Bemerkenswert erscheint, daß die Analysenwerte und Eigenschaften des als Nebenprodukt isolierten Polymeren, (2) genau mit denen des Polymeren übereinstimmen, das bei der Synthese von 1,3-Dithiolan aus 1,2-Ethandithiol und Methylenchlorid anfällt. (3) bildet eine farblose, hornartige Masse vom Schmelzbereich 74–80°C.

Analysen: C Gef. 34,13 (Ber. 33,96); H 6,36 (5,66)% für  $(C_3H_6S_2)_n$ . Diese Beobachtung deuten wir so, daß es im Verlauf der Ringschlußreaktion zu bisher nicht näher aufgeklärten Umlagerungen bzw. Fragmentierungen der C–S–C-Ketten kommt. Ähnliches konnte auch bei der Synthese anderer schwefelhaltiger Sieben- und Achtringe beobachtet werden. Darüber soll später noch berichtet werden.<sup>4</sup> (1) bildet sehr leicht gut kristallisierende Addukte oder Neutral-komplexe mit einer Reihe von Salzen oder Elementhalogeniden ( $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  und  $Bi^{3+}$ ). In Addukten mit Halogeniden der Elemente der 5. Hauptgruppe konnte zum ersten Mal die Struktur des Siebenringes in fester Form röntgenspektro-

skopisch ermittelt werden.<sup>5</sup> Andere Addukte versprechen weitere Erkenntnisse über die Natur der Wechselwirkung zwischen den Ringschwefelatomen und Elementatomen oder Ionen in Lösung bzw. in der Gasphase zu vermitteln.<sup>6</sup>

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung von (1): (a) 0,3 mol 1,2-Ethandithiol (27,06 g = 24,1 ml) und 0,3 mol 1,3-Dibrompropan (60,57 g = 30,56 ml) werden in jeweils 250 ml abs. Ethanol gelöst und synchron in eine Lösung von 0,6 Grammatom Natrium (13,79 g) in 1000 ml abs. Ethanol getropft. Dabei wird gerührt und zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Benzol ausgewaschen. (Der dabei verbleibende Rest ergibt beim Auskochen mit Wasser das Polymere (2).) Aus dieser Lösung läßt sich ein farbloses Rohprodukt isolieren, das dann aus Ethanol umkristallisiert wird. Aus der Mutterlauge kann durch Reinigung über Kieselgel weiteres Produkt in reiner Form erhalten werden. (b) In gleicher Weise und mit gleichen Ausbeuten (60% = 24,12 g) läßt sich der Siebenring auch aus 1,2-Dibromethan und 1,3-Propandithiol darstellen.

#### DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

#### LITERATUR

1. W. Authenried und K. Wolff, *Chem. Ber.* **32**, 1375 (1899).
2. J. R. Meadow und E. R. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 2177 (1934).
3. L. A. Ochrymowycz, Ch. P. Mak und J. J. Michna, *J. Org. Chem.* **39**, (No. 14) 2079 (1974).
4. E. Weißflog, in Vorbereitung.
5. M. Schmidt, R. Bender und W. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
6. E. Weißflog, diese Zeitschrift, in Vorbereitung.