

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 2. 1,2,4,6-TETRATHIEPAN

Eckhard Weissflog<sup>a</sup>

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

**To cite this Article** Weissflog, Eckhard(1980) 'DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON SCHWEFELHALTIGEN SIEBENRINGEN 2. 1,2,4,6-TETRATHIEPAN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 2, 157 — 159

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648008078181

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078181>

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 2. 1,2,4,6-TETRATHIEPAN

ECKHARD WEISSFLOG

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

*(Received August 7, 1979)*

Das Verdünnen der gelben Lösung von Polythioformaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser führt zu einem Substanzgemisch, das neben *s*-Trithian und einem sauerstoffhaltigem Polythioether auch fünf bis zehn Prozent 1,2,4,6-Tetrathiepan enthält, dessen Eigenschaften hier beschrieben werden. Diese Reaktion ist ein Beispiel für die Umwandlung von polymeren in ringförmige Thioether.

Dilution of the yellow solution of polymeric thioform aldehyde in concentrated sulfuric acid with water leads to a mixture of compounds, which contains besides *s*-trithiane and an oxygen containing polymeric thioether some five to ten percent of 1,2,4,6-tetrathiepane. The properties of this compound are described. This reaction is an example for the conversion of polymer into cyclic thioethers.

### EINLEITUNG

Bei der Untersuchung cyclischer Thioether mittlerer Ringgröße interessieren wir uns auch für die entsprechenden Siebenringe mit unterschiedlicher Anzahl und Anordnung von Schwefelatomen im Ring.<sup>1</sup> So hatte sich bereits 1,4-Dithiepan als eine geeignete Modells substanz zum Studium der Additionsverbindungen mit einer ganzen Reihe von Lewis-Säuren erwiesen. Natürlich interessieren auch die mehr als zwei Schwefelatome enthaltenden Siebenringe, die bei mehr als drei Schwefelatomen im Ring Schwefel-Schwefelbindungen aufweisen.

Diese disulfidbrückenhaltigen cyclischen Thioether sollten sich naturgemäß in ihrem chemischen Verhalten deutlich von solchen Ringen unterscheiden, bei denen die Schwefelatome im Ring durch eine bzw. mehrere Methylengruppen voneinander getrennt sind. Ein Beispiel stellt 1,2,4,6-Tetrathiepan dar, eine Verbindung, die schon länger bekannt ist.<sup>2</sup>

Weitere Möglichkeiten zur Synthese dieses Siebenringes wurden in letzter Zeit nur im Zusammenhang mit der Darstellung von anderen Ringen, die ebenfalls Disulfidbrücken enthalten, beschrieben.<sup>3-5</sup>

Das hier aufgezeigte Verfahren führt zwar nur zu geringen Ausbeuten an 1,2,4,6-Tetrathiepan, es ist aber deshalb beachtenswert, weil diese Reaktion ein Beispiel für die Umwandlung von

Polythioformaldehyd in cyclische Thioether darstellt. Ein anderes Beispiel, dabei wird polymerer Thioformaldehyd in *s*-Trithian verwandelt, soll in Kürze beschrieben werden.<sup>6</sup> Auch die Umkehrung dieses Prozesses, die Polymerisation von cyclischen Thioethern, wurde bereits beschrieben.<sup>7,8</sup>

### DARSTELLUNG

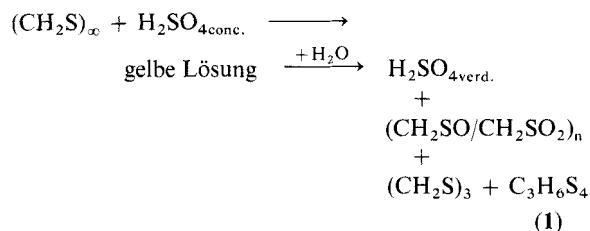
Alle oligomeren Thioformaldehyde und sogar Polythioformaldehyd, der in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, lösen sich erstaunlich gut in konzentrierter Schwefelsäure. Dabei entstehen klare, gelbe Lösungen. Das Auflösen der Thioformaldehyde ist dabei ein chemischer Vorgang, denn die Schwefelsäure wird teilweise zu SO<sub>2</sub> reduziert, und zumindest im Falle des Polymeren muß der Lösungsvorgang mit einer Spaltung der C-S-C-Ketten verbunden sein. Wahrscheinlich entstehen aber in allen Fällen, untersucht wurden Lösungen von *s*-Trithian, (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>, *s*-Tetrathiocan, (CH<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>, *s*-Pentathiecan, (CH<sub>2</sub>S)<sub>5</sub> und Polythioformaldehyd, (CH<sub>2</sub>S)<sub>∞</sub>, die gleichen Produkte. Ein Hinweis darauf ist, daß die UV-Spektren dieser Lösungen ihr Absorptionsmaximum alle bei 450 nm haben. Die Extinktion steigt dabei mit der Zeit weiter an und erricht z.B. bei einer 0.35 molaren *s*-Trithian-Lösung nach 20 Stunden stehen einen Wert von 26.100 cm<sup>2</sup>/mol. Substitution an den Kohlenstoffatomen der C—S—C-Ketten

führt zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums um einige nm. Im Falle der Lösung von 2,4,6-Tris-(trimethylsilyl)-s-trithian ist diese Verschiebung bathochrom.

Die Elektrolyse solcher gelben Lösungen, die eine um Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit als reine konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufweisen, führt an der Kathode zur Abscheidung von elementarem Schwefel. Bei einer Unterbrechung der Elektrolyse ist eine merkliche Polarisierung der Elektroden feststellbar.<sup>9</sup>

Zu einer Abscheidung von Schwefel kommt es aber auch bei längerem Stehen dieser Lösungen unter Luftabschluß. ESR-Untersuchungen gaben bisher keinen Hinweis auf Radikalkationen, die zunächst als Urheber der gelben Farbe angesehen worden waren. Trotzdem ist diese Möglichkeit nicht völlig auszuschließen. Ein gewisser Zusammenhang besteht zumindest mit Addukten von Schwefeltrioxid an s-Trithian,<sup>10</sup> von Arsen- und Antimonpentahalogeniden an Thioformaldehyde<sup>11</sup> und mit Addukten von Schwefeldioxid und oligomeren Thioaldehyden.<sup>9</sup> Deshalb vermuten wir, daß in diesen schwefelsauren Lösungen ringförmige oder kurzkettige Thioetherfragmente an Schwefeltrioxid gebunden sind.

Bei der Reaktion mit Wasser werden dann diese Verbindungen, die offenbar nur in stark saurem Medium stabil sind, zerstört. Es ist anzunehmen, daß dabei als Zwischenstufen Dithiole und Mercaptoalkohole, z.B.  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{SH}$  und  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{SH}$ , gebildet werden, die dann unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{S}$  oder Wasser bzw. durch Oxidation zu ringförmigen und polymeren Thioethern führen. Aus dem Gemisch kann durch fraktionierte Kristallisation neben einem unlöslichen, sauerstoffhaltigen Polymeren (ca. 10 Prozent Ausbeute, bezogen auf eingesetzten Thioformaldehyd)-die Zusammensetzung liegt zwischen  $(\text{CH}_2\text{SO})_n$  und  $(\text{CH}_2\text{SO}_2)_n$ - auch s-Trithian (ca. 80%) isoliert werden. 1,2,4,6-Tetrathiepan,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_4$ , fällt als am besten lösliche Fraktion in einer Ausbeute von fünf bis zehn Prozent an. Der Reaktionsablauf kann nur ungefähr beschrieben werden:



Diese Reaktion stellt somit eine Möglichkeit zur Weiterverwendung von Polythioformaldehyd dar, der bei der Darstellung von oligomeren Thioformaldehyden als Nebenprodukt anfällt.<sup>12</sup>

## EIGENSCHAFTEN

1,2,4,6-Tetrathiepan fällt bei der fraktionierten Kristallisation in Ether im Form von rechteckigen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 85–86°C (Lit.: 82°C, Schmelzdiagramm: Maximum bei 89°C) an, die in praktisch allen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Die thermische Zersetzung tritt erst oberhalb von 250°C ein. (I) sublimiert bei Normaldruck in Nadeln. Analysen: C Gef. 20.46 (Ber. 21.18); H 3.43 (3.53); S 75.40 (75.35)%; Molekulargewicht Gef. 170 (Ber. 170) für  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_4$ .

Infrarotspektrum (KBr-Preßling): 2960, 2945, 2935, 2920, 2900, 1400, 1375, 1368, 1265, 1255, 1225, 1200, 1185, 1170, 1140, 1110, 870, 825, 810, 760, 755, 730, 700, 655, 630, 615, 515, 475, 370 und 295 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (ca. 5%-ige Lsg. in  $\text{CDCl}_3$ , TMS intern):  $\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}$  (s) = 2.28 ppm;  $\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}$  (s) = 2.33 ppm; Verhältnis der Intensitäten = 2:1.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Darstellung von (I):* 10 g Polythioformaldehyd (2.17 "mol"  $\text{CH}_2\text{S}$ ) werden in 100 ml conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst. Die gelbe Lösung wird unter Rühren auf 500 g Eiswasser gegossen. Der weiße Niederschlag wird abgetrennt, getrocknet und mit Ether extrahiert. Dann läßt man die Lösung langsam eindampfen und kristallisiert die zuletzt ausfallende Kristallfraktion nochmals aus Ether um.

*Ausbeute:* 0.5–1.0 g weiße Prismen vom Fp. = 85–87°C. Das Polymere verbleibt bei der Extraktion als Rückstand, der trimere Thioformaldehyd fällt beim Abkühlen bzw. Einengen der Etherlösung als wesentlich schwerer lösliches Produkt, verglichen mit (I), als erste Kristallfraktion aus.

## DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

## LITERATUR

1. E. Weissflog und M. Schmidt, *Phosphorus and Sulfur*, **6** 327 (1979).

2. E. Baumann, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **23**, 1869 (1890).
3. K. Morita, S. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.*, **15** (7), 988 (1967).
4. Y. Asahi, K. Terada, a. M. Ishio, *Rev. Polarogr.*, **14** (3-6), 382 (1967).
5. R. M. Moriarty, N. Ishibe, M. Kayser, K. C. Ramey, H. J. Gisler jun., *Tetrahedron Lett.*, **55**, 4883 (1969).
6. E. Weissflog, diese Zeitschrift, in Vorbereitung.
7. M. Schmidt und Weissflog, *Angew. Chem.*, **90**, 52 (1978).
8. E. Weissflog und M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **445**, 175 (1978).
9. E. Weissflog, Dissertation, Universität Würzburg (1974).
10. K. Blaettner, Dissertation, Universität München (1960).
11. M. Schmidt und H. Bergande, unveröffentlichte Versuche.
12. M. Schmidt, K. Blaettner, P. Kochendörfer und H. Ruf, *Z. Naturforsch.*, **21b** (7), 622 (1966).