

This article was downloaded by:

On: 29 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>

CHALKOGENOLAT-IONEN UND IHRE DERIVATE, XVII.¹ 2,3,8,9-TETRAALKOXY-DIBENZO[C,G]-1,2,5,6-TETRATHIOCINE

Norbert Wölki^a; Günter Klar^a

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland

To cite this Article Wölki, Norbert and Klar, Günter(1988) 'CHALKOGENOLAT-IONEN UND IHRE DERIVATE, XVII.¹ 2,3,8,9-TETRAALKOXY-DIBENZO[C,G]-1,2,5,6-TETRATHIOCINE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 36: 3, 261 — 265

To link to this Article: DOI: [10.1080/03086648808079021](https://doi.org/10.1080/03086648808079021)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079021>

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.

SHORT COMMUNICATION

Chalkogenolat-Ionen und ihre Derivate, XVII.¹ 2,3,8,9-Tetraalkoxy-dibenzo[c,g]-1,2,5,6-tetrathiocine

NORBERT WÖLKI und GÜNTER KLAR[†]

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am October 22, 1987)

The synthesis of the title compounds **1a** ($R = R' = \text{OMe}$) and **1b** ($R = R' = \text{OPr}$) via the sequence 1,2-dialkoxy-4,5-dibromobenzene (**4**), 1,2-dialkoxy-4,5-di(*n*-butylthio)benzene (**5**), 1,2-dialkoxybenzene-4,5-dithiol (**6**), and bis(1,2-dialkoxybenzene-4,5-dithiolato)tellurium(IV) (**7**) is described. The $^1\text{H-NMR}$ and MS data of compounds **1a,b** are reported.

Die Synthese der Titelverbindungen **1a** ($R = R' = \text{OMe}$) und **1b** ($R = R' = \text{OPr}$) verläuft über die Stufen 1,2-Dialkoxy-4,5-dibrombenzol (**4**), 1,2-Dialkoxy-4,5-di(*n*-butylthio)benzol (**5**), 1,2-Dialkoxybenzol-4,5-dithiol (**6**) und Bis(1,2-dialkoxybenzol-4,5-dithiolato)tellur(IV) (**7**). Die $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektrometrischen Daten von **1a,b** werden mitgeteilt.

Wie durch viele Beispiele belegt, können Diorganyldisulfide mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen oxidative Additionsreaktionen eingehen.²⁻⁶ Mit Dibenzo[c, g]-1,2,5,6-tetrathiocinen (**1**) als cyclischen Bisdisulfiden, sollten dann auch Verbindungen vom Typ der Dithiolene⁷ gebildet werden können. Von daher sind die Tetrathiocine **1** für den Komplexchemiker von Bedeutung; sie sind aber auch per se von Interesse, weil sie als Dimere der i.a. nicht beständigen Dithiet- und Dithio-*o*-chinon-Derivate **2** und **3** aufgefaßt werden können und bei ihnen außerdem verschiedene Konformere, eine starre *anti*-Form **I** und eine bewegliche *syn*-Form **II**, möglich sind (vgl. Abb. 1).

Schon früher hatte sich gezeigt,^{8,9} daß das Dimethyl-Derivat **1c**, das in der *anti*-Form kristallisiert,¹⁰ bzw. das Tetramethyl-Derivat **1d** in Substanz isoliert werden kann, nicht aber der Grundkörper **1e**, der rasch polymerisiert. Dies weist auf eine Stabilisierung durch elektronenschiebende Substituenten hin. Demnach sollten Tetraalkoxy-Derivate besonders stabil sein. Aus diesem Grunde wurden die Verbindungen **1a** und **1b** erstmals synthetisiert. Das Propoxy-Derivat wurde ausgewählt, weil es im Vergleich zum Methoxy-Derivat eine bessere Löslichkeit erwartet ließ.

Gemäß Abb. 2 werden die Dialkoxydibrombenzole **4a** ($R = \text{Me}$)¹¹ und **4b** ($R = n\text{-Pr}$)¹¹ in einer modifizierten Adams-Ferretti-Reaktion¹² mit Kupfer(I)-(n-butyl)thiolat zu den entsprechenden Dialkoxydi(*n*-butylthio)benzolen **5a,b** umgesetzt. Durch reduktive Abspaltung der *n*-Butylgruppen mit Natrium in

[†] Korrespondenzautor

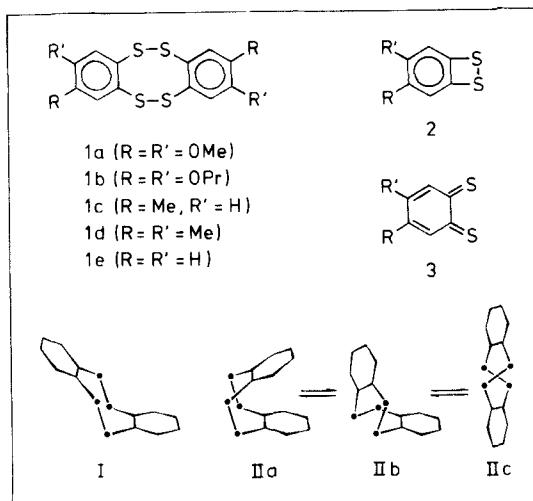
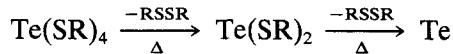


ABBILDUNG 1 Dibenzo[c,g]-1,2,5,6-tetrathiocine, ihre denkbaren Monomere und ihre möglichen Konformere.

verflüssigtem Ammoniak¹³ werden dann die Dialkoxybenzoldithiole gewonnen, die sich mit Tellur(IV) gezielt zu den Tetrathiocinen **1a,b** oxidieren lassen. Als Zwischenstufe entsteht dabei ein Bis(dialkoxybenzol-dithiolato)tellur(IV) **7**; da aber die thermische Zersetzung von Tetrathiolato-tellur(IV) entsprechend



schrittweise vor sich geht,¹⁴ ist nicht auszuschließen, daß die isolierten Produkte als 4,4',5,5'-Tetraalkoxy-diphenyl-disulfid-2,2'-diolato-tellur(II) zu formulieren sind.

Die Tetrathiocine **1a** u. **b** lassen sich aus Chloroform umkristallisieren; dabei zeigt sich überraschenderweise, daß die Löslichkeit der beiden Verbindungen nicht wesentlich verschieden ist. Die Methoxyverbindung weist aber erwartungsgemäß die besseren Kristallisationseigenschaften auf.

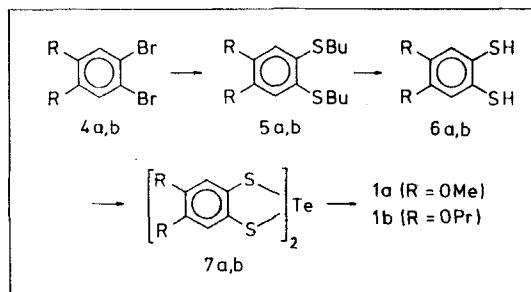
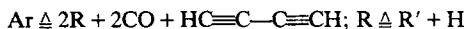


ABBILDUNG 2. Reaktionsfolge zur Darstellung der Dibenzotetrathiocine **1a** und **1b**.

TABELLE I
MS-Daten der Verbindungen **1a** und **1b** (Satkos MS 3, Anregungsenergie 90 eV)

| | 1a (R = Me) | 1b (R = n-Pr) |
|---|--------------------|----------------------|
| M ⁺ | 400 (56%) | 512 (24%) |
| M ⁺ —S | — | 480 (3%) |
| M ⁺ —2S | 336 (80%) | 448 (65%) |
| M ⁺ —3S | 304 (13%) | 416 (1%) |
| $\frac{1}{2}M^+$ | <u>200 (100%)</u> | 256 (32%) |
| $\frac{1}{2}M^+$ —S | 168 (5%) | — |
| M ⁺ —2C ₂ H ₄ | — | 456 (37%) |
| M ⁺ —Ar, —S | 232 (2%) | 288 (7%) |
| M ⁺ —Ar, —S, —C ₂ H ₄ | — | 260 (63%) |
| M ⁺ —Ar, —S, —2C ₂ H ₄ | — | 232 (12%) |
| M ⁺ —Ar, —S, —2R' | — | 204 (35%) |
| M ⁺ —Ar, —S, —R', —R | — | 203 (57%) |
| M ⁺ —Ar, —S, —R', —R, —CO | — | 175 (6%) |
| M ⁺ —Ar, —2S, —2R' = $\frac{1}{2}M^+$ —2R' | — | <u>172 (100%)</u> |
| M ⁺ —Ar, —2S, —2R, —CO = $\frac{1}{2}M^+$ —2R, —CO | 142 (6%) | 142 (5%) |
| $\frac{1}{2}M^+$ —2R, —CO, —HCCS | 85 (25%) | 85 (86%) |
| $\frac{1}{2}M^+$ —2R, —CO, —HCCS, —O | 69 (7%) | 69 (12%) |

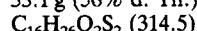


In den *Massenspektren* der beiden Tetrathiocine **1a** u. **b** findet man neben dem Molekülpeak auch den des halben Moleküls; dadurch wird bekräftigt, daß **1** als Dimeres der Verbindungen **2** bzw. **3** anzusehen ist. Daneben werden noch weitere Fragmentierungswege beschritten. Einmal beobachtet man die sukzessive Abspaltung von Schwefelatomen aus dem Molekül selbst bzw. aus seinem Monomeren. Zum anderen findet man die für Alkylarylether typischen Eliminierungen von Alkylresten (bei der Propylverbindung häufig zunächst die Abspaltung von Ethen) und von CO.¹⁵ Ausgangspunkt dafür sind sowohl das Molekül selbst sowie sein Monomeres als auch ein Benzotriithiolan, das aus dem Tetrathiocin durch Abspaltung eines Arylenrestes (äquivalent der Abspaltung von 2 Alkylresten R, 2 Molekülen CO und 1 Molekül Butadiin) und eines Schwefelatoms entsteht (s. Tabelle I).

EXPERIMENTELLES

1,2-Dialkoxy-4,5-di(n-butylthio)benzole 5. Eine Mischung aus 0.30 mol 1,2-Dialkoxy-4,5-dibrombenzol (88.8 g Dibromdimethoxybenzol **4a** bzw. 105.6 g Dibromdipropoxybenzol **4b**), 59.4 g (0.66 mol) n-Butylmercaptan und 47.2 g (0.33 mol) Kupfer(I)-oxid in 250 ml N,N-Dimethylformamid wurde nach 10-stündigem Kochen unter Rückfluß auf Eis/Salzsäure gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Ether/Salzsäure aufgenommen. Der Rückstand der Etherphase lieferte

5a nach dem Umkristallisieren aus Methanol in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 57°C; Ausbeute: 53.1 g (56% d. Th.).



ber. (gef.) C 61.10 (60.84), H 8.33 (8.40)

5b nach Vakuumdestillation (Sdp._{0,1} 185°C) als gelbe, hochviskose Flüssigkeit; Ausbeute 78.6 g (71% d. Th.).



ber. (gef.) C 64.82 (64.69), H 9.25 (9.78)

TABELLE II

Chemische Verschiebungen [ppm] der Resonanzsignale der Protonen in den Verbindungen **5**, **6** und **1**
(Bruker WP 80-Sy, CDCl_3 als Lösungsmittel, TMS als Standard)

| Verb. | Ar—H ₃ | O—CH ₃ | O—CH ₂ —C | S—H | S—CH ₂ —C | C—CH ₂ —C | C—CH ₃ |
|-----------|-------------------|-------------------|----------------------|------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| 5a | 6.87 s, 2H | 3.84 s, 6H | — | — | 2.84 t, 4H | 1.53 m, 8H | 0.88 m, 6H |
| 5b | 6.89 s, 2H | — | 3.93 t, 4H | — | 2.84 t, 4H | 1.58 m, 12H | 0.95 m, 12H |
| 6a | 6.89 s, 2H | 3.82 s, 6H | — | 3.69 s, 2H | — | — | — |
| 6b | 6.91 s, 2H | — | 3.89 t, 4H | 3.66 s, 2H | — | 1.75 sex, 4H | 1.01 t, 12H |
| 1a | 7.25 s, 4H | 3.88 s, 12H | — | — | — | — | — |
| 1b | 7.22 s, 4H | — | 3.96 t, 8H | — | — | 1.81 sex, 8H | 1.00 t, 12H |

Die Kopplungskonstanten $^3J(\text{H—H})$ liegen durchweg in der üblichen Größenordnung von ca. 7 Hz.

1,2-Dialkoxybenzol-4,5-dithiole 6. Zu der Suspension von 0.10 mol 1,2-Dialkoxy-4,5-bis(n-butylthio)benzol (31.5 g **5a** bzw. 37.1 g **5b**) in 500 ml verflüssigtem Ammoniak wurde unter Rühren ein Überschuß an Natrium (erkennbar an der blauen, mindestens eine halbe Stunde beständigen Farbe der Lösung) in kleinen Stücken gegeben, der anschließend mit Ammoniumchlorid vernichtet wurde. Der Rückstand der Ammoniak-Lösung wurde mit Eis/Salzsäure versetzt, der sich nicht lösende Teil abfiltriert, in 5-proz., stickstoffgesättigter Natronlauge gelöst, durch Eintropfen in konz. Salzsäure wieder ausgefällt und nach dem Abfiltrieren und Waschen mit stickstoffgesättigtem, schwach angesäuertem Wasser im Vakuum getrocknet.

Ausbeute an **6a**: 18.5 g (91% d. Th.), Schmp. 62°C

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (202.3)

ber. (gef.) C 47.50 (47.41), H 4.98 (4.97)

Ausbeute an **6b**: 23.8 g (92% d. Th.), Schmp. 34°C

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ (258.4)

ber. (gef.) C 55.78 (54.92), H 7.02 (7.12)

Thiolatotellurverbindungen 7. 30 mmol 1,2-Dialkoxybenzol-4,5-dithiol (**6a** bzw. 7.8 g **6b**) wurden in 500 ml abs. Ethanol vorgelegt und 4.0 g (15 mmol) Tellurtetrachlorid, gelöst in 150 ml abs. Ethanol, rasch unter starkem Rühren dazugetropft. Die orange Suspension wurde zügig filtriert, der Filterrückstand mit abs. Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute an **7a**: 5.6 g (71% d. Th.), Schmp. 93°C

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_4\text{Te}$ (528.2)

ber. (gef.) C 36.39 (37.83), H 3.05 (3.30), Te 24.16 (24.50)

Ausbeute an **7b**: 9.3 g (97% d. Th.), Schmp. 79°C

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}_4\text{Te}$ (640.4)

ber. (gef.) C 45.02 (45.43), H 5.04 (5.09), Te 19.93 (20.54)

Tetraalkoxydibenzotetrathiocine 1: 10 mmol der Thiolato-tellurverbindung wurden in 200 ml abs. Dioxan vier Tage unter Rückfluß gekocht. Danach wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und zur Abtrennung des feinverteilten Tellurs über Aluminiumoxid (Neutral, Merck) filtriert. Beim Einengen des Filtrats kristallisierte das Thiocin aus.

Ausbeute an **1a**: 3.6 g (90% d. Th.), Schmp. 254°C

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_4$ (400.6)

ber. (gef.) C 47.98 (47.28), H 4.03 (3.99)

Ausbeute an **1b**: 3.8 g (74% d. Th.), Schmp. 155°C

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}_4$

ber. (gef.) C 56.22 (56.46), H 6.29 (6.39)

LITERATURHINWEISE

1. Teil XVI: P. Berges, W. Hinrichs, J. Kopf, D. Mandak und G. Klar, *J. Chem. Research*, **1985**, (s) 218, (M) 2601.
2. R. G. Hayter und F. S. Humiec, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 807 (1964).
3. A. Davison, D. V. Howe und E. T. Shawl, *Inorg. Chem.*, **6**, 458 (1967).
4. H. Schott und G. Wilke, *Angew. Chem.*, **81**, 896 (1969).
5. T. Boschi, B. Crociani, L. Toniolo und U. Belluco, *Inorg. Chem.*, **9**, 532 (1970).

6. R. Zanella, R. Ros und M. Graziani, *Inorg. Chem.*, **12**, 2736 (1973).
7. J. A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.*, **10**, 49 (1968).
8. B. Nakhdjavan und G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.*, 1977, 1683.
9. L. Field, W. D. Stephens und E. L. Lippert, Jr., *J. Org. Chem.*, **26**, 4782 (1961).
10. J. Kopf, K. von Deuten, B. Nakhdjavan und G. Klar, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 48 (1979).
11. H. W. Underwood, Jr., O. L. Baril und G. C. Toone, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4087 (1930).
12. R. Adams und A. Ferretti, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4927 (1959).
13. R. Adams und A. Ferretti, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4939 (1959).
14. E. A. Stukalo, E. M. Yureva und L. N. Markovskii, *J. Org. Chem. USSR*, **19**, 301 (1983).
15. D.-H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 176, Thieme, Stuttgart, 1971.