

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>

ELEMENTORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT O-PHENYLENSUBSTITUENTEN, XX,¹ 2,3,7,8-TETRA(METHYLTHIO)THIANTHREN

Marc Dötze^a, Günter Klar^a

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

To cite this Article Dötze, Marc and Klar, Günter(1991) 'ELEMENTORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT O-PHENYLENSUBSTITUENTEN, XX,¹ 2,3,7,8-TETRA(METHYLTHIO)THIANTHREN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 63: 1, 217 – 222

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108029444

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108029444>

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.

Communication

ELEMENTORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT o-PHENYLENSUBSTITUENTEN, XX.¹ 2,3,7,8-TETRA(METHYLTHIO)THIANTHREN

MARC DÖTZE und GÜNTER KLAR*

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

Herrn Professor Dr. Erwin Weiß zum 65. Geburtstag gewidmet

(Received March 21, 1991)

Starting from thiophenol (3) the sequence 1,2-di(methylthio)benzene (4) → 1-bromo-3,4-di(methylthio)benzene (5) → bis[3,4-di(methylthio)phenyl]sulfide (6) → bis[2-bromo-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfide (7) finally leads to the title compound 2. The ¹H- and ¹³C-NMR, and the MS data of 2 are reported. The ¹H-NMR data of compounds 5–7 are also given.

Ausgehend von Thiophenol (3) kommt man über die Zwischenstufen 1,2-Di(methylthio)benzol (4), 1-Brom-3,4-di(methylthio)benzol (5), Bis[3,4-di(methylthio)phenyl]sulfid (6) und Bis[2-brom-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfid (7) schließlich zur Titelverbindung 2. Die ¹H- und ¹³C-NMR- und die MS-Daten von 2 werden berichtet. Auch die ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 5–7 werden angegeben.

Elektronenreiche Chalcogenanthrene, wie 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren (1), liefern mit den Acceptoren 7,7,8,8-Tetracyanidinmethan und Tetracyanethen charge-transfer-Komplexe mit alternierender Anordnung der Donor- und Acceptormoleküle,^{2,3} lassen sich aber auch zu selbststapelnden Systemen oxidieren;⁴ in beiden Fällen zeigen die Produkte das Verhalten von Halbleitern. Bessere elektrische Eigenschaften sind für Derivate des entsprechenden, methylthiosubstituierten Thianthrens 2 zu erwarten, da bei organischen Metallen auf der Basis von Tetrathiafulvalenen⁵ die Einführung von Organylthiosubstituenten zu Supraleitern führte.⁶

Als Ausgangssubstanz für die Darstellung des bisher noch unbekannten Tetra(methylthio)thianthrens 2 bot sich 1,2-Di(methylthio)benzol (4) an, das aus Thiophenol (3) nach bekannten Methoden (Lithiierung,⁷ Insertion von Schwefel,^{8,9} Methylierung^{10,11}) gut zugänglich ist. Da der aktivierende Effekt einer Methylthiogruppe deutlich schwächer ist als der einer Methoxygruppe,^{11,12} reagiert 4, im Gegensatz zu 1,2-Dimethoxybenzol,¹³ mit Schwefeldichlorid nicht mehr direkt zu dem entsprechenden Thianthrenderivat. Dagegen liefert die Umsetzung mit dem reaktiveren Brom in einer eindeutigen Reaktion 1-Brom-3,4-di(methylthio)benzol (5). Dies eröffnet den folgenden Syntheseweg für die Titelverbindung 2.

Aus der Bromverbindung 5 wird durch Halogenmetallaustausch^{14,15} die entsprechende Lithioverbindung, aus dieser wiederum durch Umsetzung mit

* Korrespondenzautor.

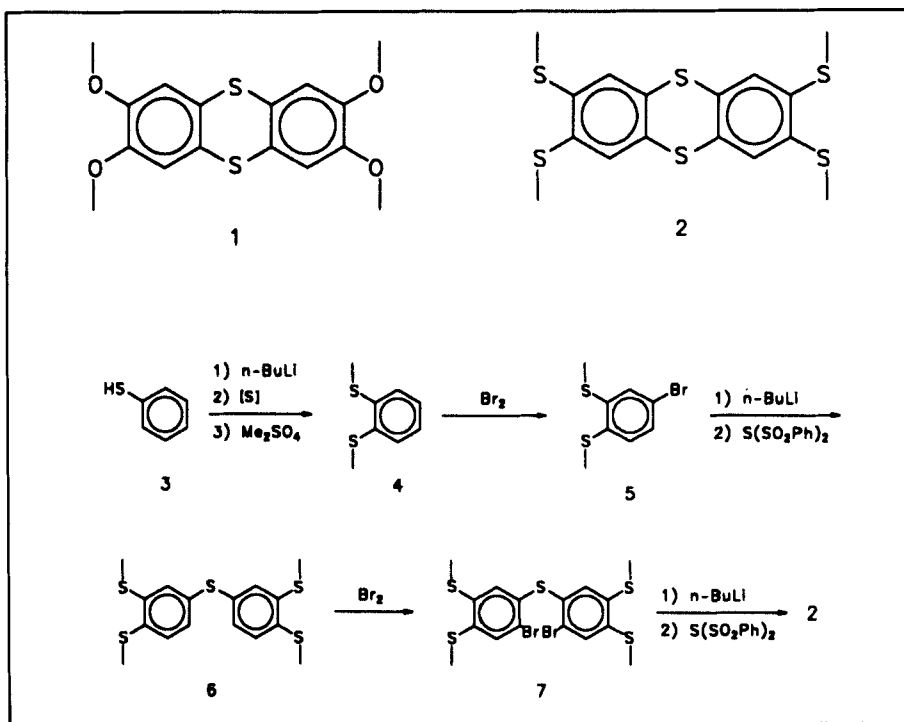
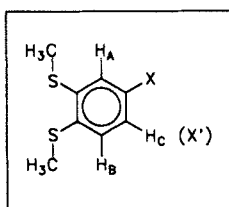


TABELLE I

¹H-NMR-Daten der neu dargestellten Verbindungen (Bruker WP 80 bzw. AM 360, Lösungsmittel CD₂Cl₂, interner Standard TMS, Raumtemperatur); Bezeichnung der Protonen gemäß Abbildung



Verb.	chemische Verschiebungen [ppm]			Kopplungskonstanten [Hz]				Meßfrequenz [MHz]
	H _A	H _B	H _C	H _{Me}	³ J _(H_BH_C)	⁴ J _(H_AH_B)	⁵ J _(H_AH_C)	
2	7.28	—	=H _A	2.47	—	—	—	80
				2.45				
5	7.246	7.234	7.031	2.43	7.46	2.10	1.11	360
				2.44				
6	7.148	7.077	7.113	2.39	8.15	1.78	*	360
				2.48				
7	6.95	—	7.40	2.30	—	—	*	80

* nicht beobachtet

TABELLE II

MS-Daten von **2** (VARIAN, CH 7, Anregungsenergie 70 eV;
nur Peaks mit Intensitäten größer 5% wurden berücksichtigt)

Masse	Intensität	Fragment
400	100.0%	M ⁺
352	6.1%	M ⁺ -CH ₄ ,-S
320	5.6%	M ⁺ -CH ₄ ,-2S
307	5.3%	M ⁺ -CH ₃ ,-CH ₂ S,-S
306	10.4%	M ⁺ -2CH ₃ -2S
291	7.6%	M ⁺ -3CH ₃ ,-2S
290	7.3%	M ⁺ -CH ₄ ,-2CH ₃ ,-2S
289	25.8%	M ⁺ -CH ₄ ,-2CH ₃ ,-2S,-H
259	9.3%	M ⁺ -CH ₄ ,-CH ₃ ,-CH ₂ S,-2S
200	5.6%	1/2 M ⁺
93	8.1%	HC ₅ S
69	10.6%	HC ₃ S
57	11.1%	HC ₂ S
45	17.9%	HCS

Bis(benzolsulfinyl)sulfid¹⁶ das Diarylsulfid **6** erhalten. **6** läßt sich wieder regio-spezifisch bromieren, das erhaltene Dibromderivat **7** nach erneutem Halogenmetallaustausch mit Bis(benzolsulfinyl)sulfid in das Thianthren **2** überführen.

Beim Tetra(methylthio)thianthren **2** und bei seinen Vorstufen **5**–**7**, die sämtlich noch nicht beschrieben waren, wurden die Zusammensetzungen durch *Elementaranalysen* (Tabelle III), die Strukturen durch ¹H-NMR-Spektren (Tabelle I) gesichert. Im einfachen Spektrum des hochsymmetrischen **2** war die Zuordnung der Resonanzsignale eindeutig zu treffen, ebenso für die Signale der aromatischen Protonen in den Spektren der Verbindungen **5** und **6** (ABX-Systeme) aufgrund der unterschiedlichen o-, m- und p-Kopplungen; bei den Signalen der aromatischen Protonen von **7** dagegen erfolgte sie unter Berücksichtigung des größeren induktiven Effekts des Brom- gegenüber dem Schwefelsubstituenten. Die unterschiedlichen para-ständigen Substituenten der beiden Methylthiogruppen in den Verbindungen **5**–**7** führen zu unterschiedlichen Signalen in den Protonenresonanzspektren. Eine Zuordnung war nicht möglich, für den Strukturbeweis aber auch nicht erforderlich. Entscheidend war vielmehr die Tatsache, daß in allen Fällen die Intensitäten der einzelnen Signale den theoretischen Werten entsprachen.

Im *Massenspektrum* von **2** besitzt der Molekülpeak (M⁺/e) die höchste Intensität und weist das zu erwartende Isotopenmuster auf; auch der Peak M⁺/2e tritt mit einer Intensität von ca. 5% auf. Im übrigen ist das Fragmentierungsmuster charakterisiert durch die Abspaltung von Schwefel und die Eliminierung von CH₃, CH₄ und CH₂S (Tabelle II).

EXPERIMENTELLES

1-Brom-3,4-di(methylthio)benzol (5): Zu 17.0 g (0,10 mol) 1,2-Di(methylthio)benzol, gelöst in 160 ml Chloroform, tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren im Verlauf von 3 Stdn. die Lösung von 17.6 g (5.6 ml, 0.11 mol) Brom in 80 ml Chloroform, läßt noch 16 Stdn.iterrühren und zersetzt dann das überschüssige Brom mit Kaliumdisulfit-Lösung. Die organische Phase wird erst mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird fraktioniert destilliert. Kp._{2.5 mm Hg} = 112–115°C, n_D^{21.5} = 1.6741, Ausb. 21.4 g (86% d. Th.).

TABELLE III
Analysendaten der neu dargestellten Verbindungen

	Verbindung	C		H		Br		S	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
2	$C_{16}H_{16}S_6$	(400.7)	47.96	4.03	4.10	—	—	48.01	47.96
5	$C_8H_2BrS_2$	(249.2)	38.56	3.64	3.50	32.07	32.16	25.73	25.60
6	$C_{16}H_{18}S_5$	(370.6)	51.85	4.90	4.94	—	—	43.25	43.44
7	$C_{16}H_{16}Br_2S_5$	(528.5)	36.37	3.05	2.96	30.25	30.36	30.34	30.32

Bis[3,4-di(methylthio)phenyl]sulfid (6): Zu der Lösung von 24.9 g (0.10 mol) **5** in 250 ml Tetrahydrofuran (THF) tropft man unter Stickstoff und Rühren bei -78°C langsam 63 ml (0.10 mol) einer 1.6 M Lösung von Lithium(n-butyl) in Hexan. Nach 10 Min. gibt man zu der weißlich-braunen Suspension 15.7 g (0.05 mol) Bis(benzolsulfinyl)sulfid,¹⁷ rührt noch 2 Stdn. bei -70°C und läßt dann die Mischung sich auf Raumtemperatur erwärmen. Das ausgefallene Lithiumbenzolsulfonat wird mit 5-proz. Kalilauge gelöst, die THF-Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig Ether zur Kristallisation gebracht und aus Ethanol umkristallisiert. Fp. 99.5°C , Ausb. 10.3 g (55% d. Th.).

Bis[2-brom-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfid (7): 9.26 g (25 mmol) **6**, gelöst in 450 ml Chloroform, werden bei Raumtemperatur mit der Lösung von 8.00 g (2.55 ml, 50 mmol) Brom in 150 ml Chloroform versetzt. Nach 20 Stdn. wird überschüssiges Brom mit Kaliumdisulfid-Lösung zersetzt, die Chloroform-Lösung über Aluminiumoxid (basisch, aktiv) filtriert und der Rückstand des Eluats aus Ethanol/Chloroform (1:1) umkristallisiert. Fp. 115°C , Ausb. 9.3 g (70% d. Th.).

Bis[2-lithio-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfid (8): Zu der Lösung von 2.11 g (4 mmol) **7** in 125 ml THF werden unter Stickstoff bei -78°C 5 ml (8 mmol) einer 1.6 M Lösung von Lithium (n-butyl) in Hexan gegeben; nach 30 Min. ist die Lithiierung beendet.

2,3,7,8-Tetra(methylthio)thianthren (2): Unter Stickstoff legt man in einem 1 l⁻ Dreihalskolben, bestückt mit zwei Tropftrichtern, 250 ml THF bei -78°C vor. In dem einen Tropftrichter befindet sich die Lösung von 1.26 g (4 mmol) Bis(benzolsulfinyl)sulfid in 125 ml THF, in dem anderen, extern mit Trockeneis gekühlt, die oben beschriebene Lösung von **8** in THF. Beide Lösungen werden mit gleicher Geschwindigkeit unter kräftigem Rühren im Verlauf einer Stunde zu dem vorgelegten, auf -78°C gekühlten THF getropft. Man läßt noch weitere 2.5 Stdn. rühren, dann auf Raumtemperatur erwärmen. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Toluol aufgenommen, über Aluminiumoxid (basisch, aktiv) filtriert und der Rückstand des Eluats aus Ethanol/Chloroform (1:1) umkristallisiert. Fp. 183.5°C , Ausb. 406 mg (25% d. Th.).

¹³C-NMR (90.56 MHz, Lösungsmittel CDCl₃): C_{arom.} bei 137.76 und 133.19 sowie 126.46 ppm; C_{Me} bei 16.48 ppm.

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

LITERATURHINWEISE

- Als Teil XIX soll gelten: W. Gunßer, J. H. Henning, G. Klar und E. Sánchez Martínez, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93**, 1370 (1989), als Teil XVIII: E. Sánchez Martínez, R. Díaz Calleja, W. Gunßer, P. Berges und G. Klar, *Synthetic Metals*, **30**, 67 (1989); Teil XVII: P. Schulz, V. Mansel und G. Klar, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **42**, 227 (1989).
- W. Hinrichs, P. Berges, G. Klar, E. Sánchez Martínez und W. Gunßer, *Synthetic Metals*, **20**, 357 (1987).
- P. Berges, J. Kudnig, G. Klar, E. Sánchez Martínez und R. Díaz Calleja, *Z. Naturforsch.*, **44b**, 211 (1989).
- W. Hinrichs, P. Berges und G. Klar, *Z. Naturforsch.*, **42b**, 169 (1987).
- J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka und J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973).
- J. M. Williams, H. H. Wang, T. J. Emge, U. Geiser, M. A. Beno, P. C. W. Leung, K. D. Carlson, R. J. Thorn, A. J. Schultz und M.-H. Whangbo, *Progr. Inorg. Chem.*, **35**, 51 (1987).
- D. G. Figuly, C. K. Loop und J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 654 (1989).
- H. Gilman und L. Fullhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1478 (1949).
- E. Block, V. Eswarakrishnan, M. Gernon, G. Ofori-Okai, C. Saha, K. Tang und J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 658 (1989).
- A. Schöberl und A. Wagner in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 114, Thieme, Stuttgart, 1955.
- F. P. Bailey und R. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **B** **1971**, 1446.
- W. Tagaki in *Organic Chemistry of Sulfur* (Herausgeber: S. Oae), S. 263, Plenum Press, New York/London, 1977.

13. T. Weiß und G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.*, **1978**, 785.
14. W. E. Parham und C. K. Bradsher, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 300 (1982).
15. G. Wittig, U. Pockels und H. Dröge, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **71**, 1903 (1938).
16. F. de Jong und M. J. Janssen, *J. Org. Chem.*, **36**, 1645 (1971).
17. J. Troeger und V. Hornung, *J. prakt. Chem.*, **60**, 113 (1899).