

- 2 R. Neidlein, W. Kramer und D. Scheutzow, *Helv. Chim. Acta* 65, 1804 (1982), s. dort weitere Lit.
- 3 a) D. H. Reid. *Annu. Rev. Chem. Soc.* 19, 274 (1965); b) I. Murata in *Topics in Nonbenzenoid Chemistry*, Bd. I, S. 159, Wiley, New York 1973; c) S. Hünig und E. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* 732, 7 (1970); d) S. Hünig und E. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* 732, 26 (1970).
- 4 a) V. Boekelheide und C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3950 (1966); b) S. Kuroda, M. Sugimori, S. Kawahigashi, N. Matuzaki, T. Nishiyama und S. Hirooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 1893 (1981); c) S. Kuroda, N. Funamizu und Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3197; d) R. Neidlein und W. Kramer, *Helv. Chim. Acta* 65, 280 (1982).
- 5 K. Hafner und H. Schaum, *Angew. Chem.* 75, 90 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 95 (1963).
- 6 M. Müller, S. Braun und K. Hafner, *Angew. Chem.* 92, 633 (1980).
- 7 R. Nelson, J. Leonhard und C. R. Johnson, *J. Org. Chem.* 27, 282 (1962).
- 8 *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. X/4, S. 269, Thieme-Verlag, Stuttgart 1968.
- 9 W. K. Gibson, D. Leaver, J. E. Roff und C. W. Cunning, *Chem. Commun.* 1967, 315.

[Ph 840]

Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 995–1002 (1984)

Thion- und Dithioester, 36. Mitt.¹⁾

Tetrakis(alkylthio)-ethylene

Joachim Köster und Klaus Hartke*

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg, Marbacher Weg 6,
D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 22. August 1983

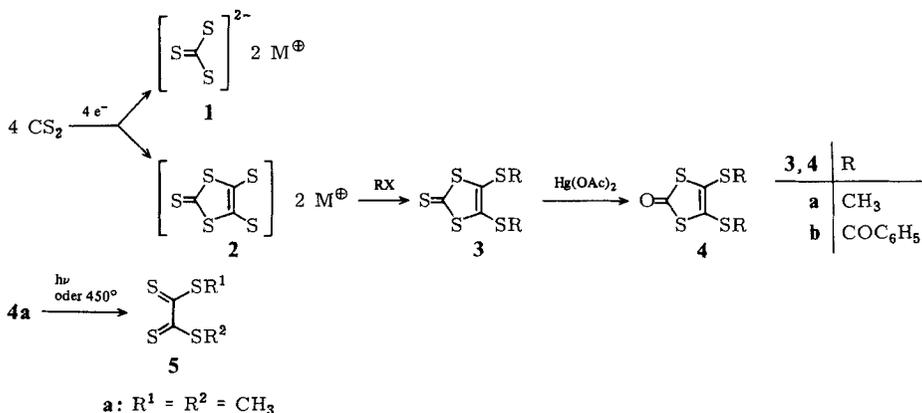
4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-on (**4b**) liefert mit 4 mol NaOCH₃ das Tetranatrium-Salz des Ethentetrathiois **6**, dessen Alkylierung die Tetrathioethylene **7** ergibt (Weg A). Mit 2 mol NaOCH₃ wird **4b** in das Dinatrium-1,3-dithiol-2-on-4,5-dithiolat (**8**) übergeführt, das über **9** und **10** in die Z-konfigurierten Tetrathioethylene **11** umgewandelt werden kann (Weg B). Reduktion von Dimethyl-tetrathiooxalat (**5a**) mit Lithiumsulfid oder Natrium-bis(trimethylsilyl)amid führt zum Alkalisalz **12**, dessen Alkylierung wiederum die Tetrathioethylene **11** ergibt (Weg C).

Thiono- and Dithioesters, XXXVI: Tetrakis(alkylthio)ethylenes

4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-one (**4b**) reacts with 4 moles of NaOCH₃ to give the tetrasodium salt of ethentetrathiole **6**, which can be alkylated to yield the tetrathioethylenes **7** (method A). With 2 moles of NaOCH₃, **4b** is transformed into disodium 2-oxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolate (**8**), which can be converted into the tetrathioethylenes **11** with Z configuration via the intermediates **9** and **10** (method

B). Reduction of dimethyl tetrathiooxalate (**5a**) with lithium sulfide or sodium bis(trimethylsilyl)amide leads to the formation of the alkali salt **12**, which can be alkylated to give the tetrathioethylenes **11** (method C).

Schwefelkohlenstoff läßt sich sowohl chemisch^{2,5b)} (z.B. mit metall. Kalium in Dimethylformamid bei -5 bis 0°) als auch elektrochemisch³⁾ (z.B. in Dimethylformamid mit Tetrabutylammonium-iodid als Leitsalz bei $-1,6$ bis $-1,7$ V. gegenüber einer Ag/AgCl-Elektrode) reduzieren. Dabei entsteht ein annähernd äquimolares Gemisch der Salze **1** und **2**. Methylierung von **2** zu **3a** und anschließende Entschwefelung mit Quecksilber(II)acetat liefert das 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-on (**4a**), das sowohl photochemisch²⁾ als auch pyrolytisch⁴⁾ zu Dimethyltetrathiooxalat **5a** decarboxyliert werden kann. Trotz zahlreicher Versuche ist es uns bisher nicht gelungen, außer **5a** einen weiteren offenkettigen [$R^1 = R^2 = C_2H_5, CH(CH_3)_2, C_6H_5CH_2$] oder cyclischen Ester ($R^1, R^2 = CH_2, CH_2-CH_2, CH_2-CH_2-CH_2$) der Tetrathiooxalsäure herzustellen, der bei Raumtemp. stabil wäre. So kondensiert z.B. Diethyl-tetrathiooxalat bei der Vakuum-Pyrolyse von **4** ($R = C_2H_5$) zwar auf dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger, jedoch zersetzt sich dieser Niederschlag beim Aufwärmen oberhalb -100° zu einem undefinierbaren Produktgemisch. Vermißt man das Pyrolysat hingegen IR-spektrometrisch bei 10K in einer Argon Matrix, so kann man die Bildung von Diethyl-tetrathiooxalat an Hand der charakteristischen Banden zweifelsfrei belegen. Offensichtlich sind die Aktivierungsenergien für mögliche Zerfallswege beim Dimethyl-tetrathiooxalat größer als bei anderen Estern der Tetrathiooxalsäure, so daß der Dimethylester als einziger in einer Energiemulde liegt und bei Raumtemp. beständig ist. Die tieferen Ursachen hierfür sind jedoch unbekannt.



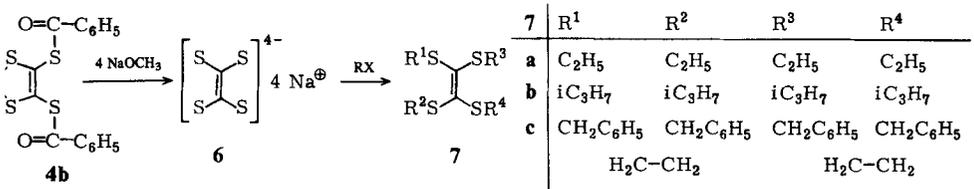
Schema 1

Im Rahmen dieser Untersuchungen hat sich bestätigt, daß das 4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-on (**4b**) eine gut lagerfähige und vielseitig einsetzbare Zwischenstufe für Synthesen von 1,3-Dithiol-2-onen²⁾ und Tetrakis(alkylthio)-ethylenen darstellt. **3b** wurde erstmals von Hoyer und Mitarb.⁵⁾ aus dem Bis(tetrabutylammonium)-bis(1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiolato)-zinkat, einem Zinkchelate-Komplex von **2**, mit Benzoylchlorid und anschließender Entschwefelung mit Quecksilber(II)-acetat erhalten. Nach unseren

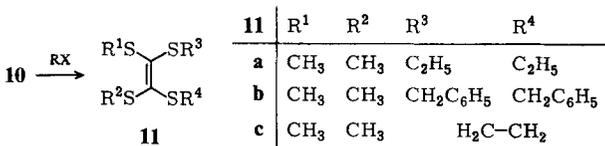
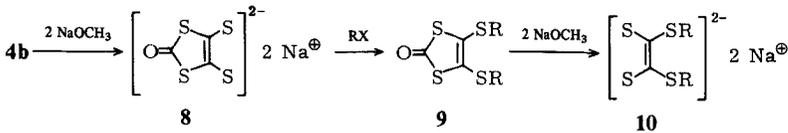
Erfahrungen kann man die Ansätze der chemischen oder elektrochemischen Reduktion von Schwefelkohlenstoff jedoch direkt mit Benzoylchlorid versetzen und erhält dann unmittelbar **3b**. Der Austausch von Schwefel durch Sauerstoff unter Bildung von **4b** erfolgt nach der bewährten $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Methode²⁾.

4 läßt sich je nach Reaktionsbedingungen gezielt in das Tetra-Natriumsalz des Ethentetrathiols **6** oder in das Dinatrium-1,3-dithiol-2-on-4,5-dithiolat (**8**) überführen. Die Abspaltung der Benzoylgruppen mit 2 mol NaOCH_3 unter Bildung von **8** erfolgt bereits innerhalb weniger Minuten bei Raumtemp.⁵⁾ Im Gegensatz dazu muß man **4b** zur Öffnung des 1,3-Dithiol-2-on-Ringes kurz (ca. 30–60 min) mit 4 mol NaOCH_3 in siedendem Methanol erhitzen^{5a)}. **6** ist erstmals aus 1,3,4,6-Tetrathiapentalen-2,5-dion mit 4 mol NaOC_2H_5 in siedendem Ethanol oder mit 4 mol Methylithium in THF bei Raumtemp. erhalten worden⁶⁾. Die Alkalisalze von **6** und **8** sind relativ unbeständig und werden tunlichst nur in situ aus **4b** hergestellt.

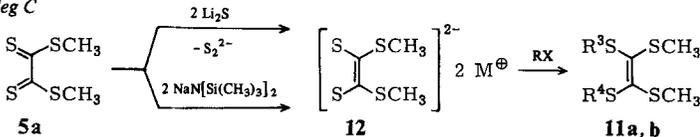
Weg A



Weg B



Weg C



Schema 2

Die anschließende Alkylierung von **6** mit Alkylhalogeniden macht die Tetrakis(alkylthio)-ethylene **7** bequem und in hohen Ausbeuten zugänglich (Weg A). Zur Herstellung

von *Z*-konfigurierten Tetrathioethylenen mit unterschiedlichen Substituenten $R^{1,2}$ und $R^{3,4}$ geht man am besten von **8** aus, das durch Alkylierung in die 4,5-Bis(alkylthio)-1,3-dithiol-2-one **9** übergeführt wird⁴⁾. Anschließend Ringspaltung von **9** mit 2 mol NaOCH_3 in siedendem Methanol liefert das Dinatriumsalz **10**. **10** ist in der *Z*-Konfiguration stabil, wie verwandte Beispiele aus der Literatur zeigen.

So erhielten Mayer und Gebhardt⁷⁾ das Dinatriumsalz von (*Z*)-1,2-Ethendithiol aus dem unsubstituierten 1,3-Dithiol-2-on mit NaOC_2H_5 in Ethanol bei Raumtemp. (ca. 4 Tage) und alkylierten es anschließend zum (*Z*)-1,2-Bis(methylthio)-ethen. Schroth und Perschel⁸⁾ gewannen dasselbe Dinatriumsalz ausgehend von *cis*-Dichlorethen durch Umsetzung mit Thioharnstoff, Alkylierung mit Benzylchlorid und reduktive Spaltung mit metall. Natrium. Auch das Dinatriumsalz des 2,3-Dimercapto-2-butendinitrils weist die ungewöhnliche *Z*-Konfiguration auf und liefert bei der Methylierung (*Z*)-2,3-Bis(methylthio)-2-butendinitril⁹⁻¹¹⁾.

Die Alkylierung von **10** ergibt die isomerenreinen, *Z*-konfigurierten Tetrakis(alkylthio)-ethene **11** (Weg B). Nach ca. 1jähriger Lagerung bei Raumtemp. zeigte das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl_3) einer Probe von **11a** im Bereich der aliphatischen C-Atome 3 kleine Nebenpeaks [$\delta = 29,4$ (CH_2), $22,4$ (SCH_3) und $13,9$ ppm (CCH_3)], die vermutlich dem inzwischen in geringer Menge gebildeten *E*-Isomer zuzuordnen sind.

Recht ungewöhnlich zur Synthese von Tetrakis(alkylthio)-ethylenen ist der von Dimethyl-tetrathiooxalat (**5a**) ausgehende Weg C. Überraschenderweise führt die Umsetzung von **5a** mit Lithiumsulfid, das wasserfrei in einem aprotischen Lösungsmittel wie THF aus Schwefel und Lithium-triethylborhydrid erhältlich ist¹²⁾ und eine ungewöhnlich hohe Nucleophilie besitzt, nicht zum erwarteten Dilithium-tetrathiooxalat. Vielmehr beobachtet man einen Redoxprozeß unter Bildung von Dilithium-disulfan und Dilithium-1,2-bis(methylthio)-1,2-ethendithiolat (**12**), dessen *Z*-Konfiguration durch die nachfolgende Alkylierung zum Tetrakis(alkylthio)-ethylen **11a** oder **11b** bewiesen wird. Ähnlich überraschend reagiert Natrium-bis(trimethylsilyl)amid mit **5a**. Auch hier wird das Dinatriumsalz **12** durch Reduktion gebildet. Als Oxidationsprodukt entsteht vermutlich das von uns nicht nachgewiesene, jedoch in der Literatur¹³⁾ beschriebene Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin.

Tetrathioethylene sind schon seit mehr als hundert Jahren bekannt. So wurde z.B. das Tetrakis(ethylthio)-ethylen bereits 1877 aus Tetrachlorethylen und Natrium-ethanthiol erhalten¹⁴⁾. Nach einer neueren Übersicht von Coffen und Mitarb.¹⁵⁾ läßt sich die Mehrzahl aller bekannten Darstellungsverfahren zwei Synthesewegen zuordnen: 1. intermediäre Bildung und Dimerisierung von Bis(alkylthio)carbenen und 2. Pyrolyse von Orthothiooxalaten. Vor wenigen Jahren haben Lund und Mitarb.¹⁶⁻¹⁷⁾ bei der elektrochemischen Reduktion von Trithiokohlensäureestern und 4,5-Bis(alkylthio)-1,3-dithiol-2-onen mit anschließender Alkylierung Tetrathioethylene erhalten können. Kürzlich berichteten Jeroschewski und Mitarb.¹⁸⁾ über die chemische Reduktion von Bis(tetraethylammonium)-tetrathiooxalat zu **6**, das dann mit Alkylierungsmitteln in **7** übergeführt wurde. Die vorstehend von uns beschriebenen Wege A und B eignen sich besonders gut zur präparativen Herstellung von Tetrakis(alkylthio)-ethylenen, da die einzelnen Schritte leicht durchgeführt werden können und praktisch quantitativ ablaufen.

Dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: PE 257 und PE 398 der Fa. Perkin-Elmer. *NMR-Spektren* (δ -Werte, TMS als inn. Stand., J in Hz): T 60 und XL 100 der Fa. Varian sowie JNM-FX100 der Fa. Jeol. – *MS:* Varian MAT 111 und Vacuum Generators 70–70. – *Schmp.* (unkorr.): Linström-Gerät.

4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-thion (3b)

a) durch elektrochemische Reduktion: Eine ca. 1000 ml große H-Zelle mit Quecksilber am Boden des Kathodenraums, einer Ag/AgCl-double-junction-Elektrode (innen: 3 M-KCl-Lsg., außen 0,3 M-Tetrabutylammonium-iodid-Lsg. in DMF) als Referenzelektrode möglichst nahe an der Hg-Oberfläche der Kathode und einem Graphitstab als Anode wird mit 110,8 g (0,3 mol) Tetrabutylammonium-iodid in 1000 ml käuflichem DMF (Gehalt 99 %, 0,1 % Wasser) beschickt. Während der Elektrolyse leitet man durch den mit einem Magnetrührer gerührten Kathodenraum Stickstoff und hält die gesamte Apparatur in einem Kältebad auf 0°. Nach Zusatz von 20 ml CS₂ in den Kathodenraum wird über einen geeigneten Potentiostaten eine Spannung von –1,6 bis –1,7 V. (gegenüber der Referenzelektrode) angelegt, wobei die dadurch erzielte Spannung zwischen Kathode und Anode ca. 140–150 V. beträgt und ein Anfangsstrom von ca. 650–700 mA fließt. Während der Elektrolysezeit von 48 h gibt man alle 8 h weiter 20 ml CS₂ in den Kathodenraum. Gegen Ende der Reaktionszeit fällt der Stromfluß auf ca. 100 mA ab. Nach 48 h wird die dunkelrote Lösung des Kathodenraumes abgegossen und langsam mit 63,3 g (0,45 mol) Benzoylchlorid versetzt. Dabei hellt sich die Lösung auf. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. gießt man in Wasser und extrahiert mit CHCl₃, bis die organische Phase farblos ist. Die vereinigten CHCl₃-Phasen werden i. Vak. auf ca. 250 ml konzentriert und 1 h mit Aktivkohle unter Rückfluß gekocht. Danach wird filtriert, die Aktivkohle mehrmals mit CHCl₃ gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in wenig CHCl₃ gelöst und in der Hitze mit einer gleichen Menge an Methanol versetzt. Im Kühlschrank fallen 37,0 g goldgelbe Kristalle vom Schmp. 140° (Lit.^{5b)} 145–146°) aus. C₁₇H₁₀O₂S₄ (406,6) Ber. C 50,2 H 2,48 S 39,4 Gef. C 50,2 H 2,28 S 39,1. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8,05–7,46 (m, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 212,2 (C=S), 185,3 (t, C=O, ³J = 5,0), 134,8 (d, C-4'), 134,6 (t, C-1', ³J = 7,0), 133,5 (s, C=C), 129,0 (d, C-3'), 127,8 (d, C-2'). IR (KBr): 1690, 1670, 1595, 1580, 1450, 1205, 1170, 1060, 880, 675 cm⁻¹.

b) durch chemische Reduktion: Zu dem in Lit.²⁾ unter 2a beschriebenen Reaktionsansatz tropft man unter Kühlung im Eisbad anstelle von 180 ml Dimethylsulfat solange Benzoylchlorid hinzu, bis die rote Lösung gelb geworden ist und arbeitet dann wie vorstehend beschrieben sofort auf: 71,0 g (90 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an Kalium) gelbe Kristalle vom Schmp. 140°.

4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-on (4b)

40,6 g (0,1 mol) 3b werden in 500 ml CHCl₃ gelöst und unter starkem Rühren mit 32,0 g (0,1 mol) Quecksilber(II)-acetat in 500 ml Eisessig versetzt. Nach ca. 5 h Kochen unter Rückfluß wird der Ansatz durch eine mit getrocknetem Natriumsulfat halb gefüllte Nutsche gesaugt, mehrmals mit CHCl₃ nachgewaschen, das gesamte Filtrat mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und unter starkem Rühren in einem offenen Kolben solange portionsweise mit Na₂CO₃ versetzt, bis der Eisessig aus der organischen Phase entfernt ist. Danach wird die CHCl₃-Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Die letzten Lösungsmittelreste entfernt man an der Ölpumpe. 36,0 g (92 %) leicht gelbstichige Kristalle vom Schmp. 112–113° (Cyclohexan) (Lit.^{5a)} 89–90°). C₁₇H₁₀O₃S₄ (390,5) Ber. C 52,3 H 2,58 S 32,8 Gef. C 52,2 H 2,49 S 32,9. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8,03–7,44 (m, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 190,2 (s, C-2), 185,8 (t, COAr, ³J = 5,0), 134,9 (t, C-1', ³J = 7,0), 134,7 (d, C-4'), 129,0 (d, C-3'), 127,8 (d, C-2'), 125,9 (s, C=C). – IR (KBr): 1205, 1175, 895, 880, 770, 680 cm⁻¹.

Allgemeine Darstellung der Tetrakis(alkylthio)-ethylene 7 und 11

Weg A: 3.9 g (10 mmol) **4b** werden unter Stickstoffbegasung mit einer Lösung von 2.2 g (40 mmol) käuflichem NaOCH₃ in 50 ml wasserfreiem Methanol 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. tropft man 40 mmol Alkyljodid in 20 ml Methanol hinzu und engt nach dem Aufhellen des Ansatzes i. Vak. ein. Der gelbliche Rückstand wird in 150 ml CHCl₃ aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete organische Phase engt man i. Vak. ein und behandelt den Rückstand wie bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

Weg B: 10 mmol 4,5-Bis(alkylthio)-1,3-dithiol-2-on (**9**)⁴⁾ werden unter Stickstoffbegasung mit einer Lösung von 1.1 g (20 mmol) käuflichem NaOCH₃ in 50 ml wasserfreiem Methanol 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. tropft man 20 mmol Alkyljodid in 10 ml Methanol hinzu und arbeitet nach dem Aufhellen des Ansatzes wie unter Weg A beschrieben auf.

Weg C:

1. 0.65 g (20 mmol) gepulverter Schwefel werden in 20 ml wasserfreiem THF bei Raumtemp. unter Rühren und Stickstoffbegasung mit 40.0 ml (40 mmol) einer käuflichen 1M-Lithiumtriethylborhydrid (Superhydrid®) in THF versetzt. In wenigen min entsteht eine klare, zitronengelbe Lösung, zu der man 1.8 g (10 mmol) **5a**²⁾ in 50 ml THF tropft. Die hellbraune Lösung wird mit 40 mmol Alkyljodid versetzt und nach ihrem Aufhellen i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird mit CCl₄ aufgenommen und über eine Nutsche filtriert, die mit Aktivkohle halb gefüllt ist. Das Filtrat und die CCl₄-Waschlösung dampft man i. Vak. ein, löst den Rückstand in n-Hexan und leitet die Kristallisation durch Kühlen in Aceton/CO₂ oder flüssigem Stickstoff ein.

2. Zu 3.65 g (20 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid¹⁹⁾ in 50 ml Benzol werden bei Raumtemp. unter Rühren und Stickstoffbegasung 1.8 g (10 mmol) **5a**²⁾ in 50 ml Benzol getropft. Nach einigen min versetzt man tropfenweise mit 20 mmol Alkyljodid in 10 ml Methanol. Wenn sich die Lösung aufgehellt hat, engt man i. Vak. ein und chromatographiert an Kieselgel mit CCl₄. Nach dem Eindampfen des Eluats i. Vak. wird der Rückstand mit etwas n-Hexan aufgenommen, und man leitet die Kristallisation durch Kühlen in Aceton/CO₂ oder flüssigem Stickstoff ein.

Tetrakis(ethylthio)ethylen (7a)

Weg A: Alkylierung mit 6.3 g (40 mmol) Ethyljodid. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert: 2.4 g (89 %) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 54–55° (Lit.¹⁴⁾ 54°).

Weg B: Aus 4.8 g (10 mmol) 4,5-Bis(ethylthio)-1,3-dithiol-2-on (**9**, R = C₂H₅)⁴⁾ und 3,15 g (20 mmol) Ethyljodid. 2.5 g (93 %) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 54–55°. C₁₀H₂₀S₄ (268.5) Ber. C 44.7 H 7.51 S 47.8 Gef. C 44.8 H 7.59 S 47.2. Molmasse 268 (MS). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 2.89 (q, CH₂), 1.26 (t, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 137.5 (C=C), 29.5 (t, CH₂), 14.8 (q, CH₃). – IR (KBr): 2980, 2960, 2920, 2870, 1440, 1370, 1255, 1055, 965, 840, 750 cm⁻¹.

Tetrakis(isopropylthio)ethylen (7b)

Weg A: Alkylierung mit 6.8 g (40 mmol) Isopropyljodid. Nach dem Eindampfen i. Vak. hinterbleiben 2.8 g (86%) eines analysenreinen weißen Pulvers vom Schmp. 84–85° (Lit.²⁰⁾ 82.5–84°).

Weg B: Aus 2.7 g (10 mmol) 4,5-Bis(isopropylthio)-1,3-dithiol-2-on (**9**, R = iC₃H₇)⁴⁾ und 3.4 g (20 mmol) Isopropyljodid. 2.9 g (89%) weißes Pulver vom Schmp. 84–85°. C₁₄H₂₈S₄ (324.6) Ber. C 51.8 H 8.69 S 39.5 Gef. C 51.7 H 8.74 S 39.4. Molmasse 324 (MS). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 3.56 (sp, CH), 1.30 (d, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 138.4 (C=C), 39.5 (d, CH), 22.8 (q, CH₃). – IR (KBr): 2960, 2920, 2860, 1440, 1380, 1365, 1230, 1150, 1045, 850, 720 cm⁻¹.

Tetrakis(benzylthio)ethylen (7c)

Weg A: Alkylierung mit 5.1 g (40 mmol) Benzylchlorid. Nach dem Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand aus Benzol/Ethanol umkristallisiert. 4.6 g (89%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 112–113° (Lit.²¹ 113–114°). C₃₀H₂₈S₄ (516.8) Ber. C 69.7 H 5.46 S 24.8 Gef. C 69.5 H 5.22 S 24.9. Molmasse 516 (MS). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.18 (bs, arom. H), 3.84 (s, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 138.9 (C=C), 137.4 (C-1'), 129.0 und 128.4 (d, C-2', C-3'), 127.1 (d, C-4'), 40.0 (t, CH₂). – IR (KBr): 3090, 3060, 3030, 2960, 2920, 1600, 1495, 1455, 1235, 1200, 1070, 835, 770, 725, 695 cm⁻¹.

2,5,7,10-Tetrathiabicyclo[4.4.0]dec-1(6)-en (7d)

Weg A: Alkylierung mit 3.8 g (20 mmol) Dibromethan. Nach dem Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand aus CCl₄ umkristallisiert: 1.5 g (72 %) lange, gelbe Kristalle vom Schmp. 155–156° (Lit.²² 154–156°).

Weg B: Aus 2.1 g (10 mmol) 2,5,7,9-Tetrathiabicyclo[4.3.0]non-1(6)-en-8-on (9, R = CH₂-CH₂)²² und 1.9 g (10 mmol) Dibromethan. Nach dem Aufhellen des Ansatzes wird i. Vak. eingedampft, der erhaltene Rückstand auf eine mit Aktivkohle halb gefüllte Nutsche gegeben, zunächst mit Methanol und dann mit genügend CH₂Cl₂ nachgewaschen, das Filtrat i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus CCl₄ umkristallisiert: 1.8 g (86 %) lange, gelbe Kristalle vom Schmp. 155–156°. C₆H₈S₄ (208.4) Ber. C 34.6 H 3.87 S 61.6 Gef. C 34.5 H 3.80 S 60.9. Molmasse 208 (MS). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 3.23 (s, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 121.0 (C=C), 33.3 (t, CH₂). – IR (KBr): 2920, 1425, 1400, 1280, 840, 760, 690 cm⁻¹.

1,2-Bis(ethylthio)-1,2-bis(methylthio)ethylen (11a)

Weg B: Aus 2.1 g (10 mmol) 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-on (9, R = CH₃)² und 3.15 g (20 mmol) Ethyliodid. Nach dem Aufhellen des Ansatzes wird i. Vak. eingedampft und aufgearbeitet wie bei Weg C unter 1. angegeben: 2.3 g (95 %) farblose Kristalle vom Schmp. 48–49°.

Weg C, 1.: Mit 6.3 g (40 mmol) Ethyliodid erhält man 1.8 g (75 %) farblose Kristalle vom Schmp. 49°.

Weg C, 2.: Mit 3.15 g (20 mmol) Ethyliodid erhält man 1.6 g (66 %) farblose Kristalle vom Schmp. 49°. C₈H₁₆S₄ (240.5) Ber. C 40.0 H 6.71 S 53.3 Gef. C 40.1 H 6.57 S 53.3. Molmasse 240 (MS). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 2.86 (q, CH₂), 2.40 (s, SCH₃), 1.27 (t, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 137.3 (C=C), 29.1 (t, CH₂), 18.3 (q, SCH₃), 14.5 (q, CCH₃). – IR (KBr): 2960, 2920, 2870, 1445, 1260, 970, 845 cm⁻¹.

1,2-Bis(benzylthio)-1,2-bis(methylthio)ethylen (11b)

Weg B: Aus 2.1 g (10 mmol) 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-on (9, R = CH₃)² und 2.5 g (20 mmol) Benzylchlorid. Nach dem Aufhellen des Ansatzes wird i. Vak. eingedampft und aufgearbeitet wie bei Weg C unter 1. angegeben. 3.2 g (87 %) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 90–91° (aus n-Hexan oder 2-Propanol).

Weg C, 1.: Mit 5.0 g (40 mmol) Benzylchlorid erhält man 2.7 g (74 %) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 90–91°.

Weg C, 2.: Mit 2.5 g (20 mmol) Benzylchlorid erhält man 2.5 g (68 %) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 90–91°. C₁₈H₂₀S₄ (364.2) Ber. C 59.3 H 5.53 S 35.2 Gef. C 59.3 H 5.47 S 35.1. Molmasse 364 (MS). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.23 (bs, arom. H), 4.00 (s, CH₂), 2.15 (s, SCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 138.5 (C=C), 137.6 (C-1'), 128.9 und 128.3 (d, C-2', C-3'), 127.0 (d, C-4'), 39.8 (t, CH₂), 18.4 (q, SCH₃). – IR (KBr): 3070, 2920, 1495, 1450, 1240, 840, 705 cm⁻¹.

5,6-Dihydro-2,3-bis(methylthio)-1,4-dithiin (11c)

Weg B, a: Aus 2.1 g (10 mmol) 2,5,7,9-Tetrathio bicyclo[4.3.0]non-1(6)-en-8-on (**9**, R = CH₂-CH₂)² und 2.9 g (20 mmol) Methyljodid. Nach dem Aufheilen des Ansatzes wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aufgearbeitet wie unter *Weg C, 2.* angegeben. Das nach der Chromatographie erhaltene gelbe Öl wird destilliert: 1.7 g (81 %) vom Sdp. 155–158°/0.01 Torr.

Weg B, b: Aus 2.1 g (10 mmol) 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-on (**9**, R = CH₃)² und 1.9 g (10 mmol) Dibromethan. 1.5 g (71 %) gelbes Öl vom Sdp. 155–158°/0.01 Torr.

Weg C, 1.: Mit 3.8 g (20 mmol) Dibromethan. 1.5 g (71 %) gelbes Öl vom Sdp. 155–158°/0.01 Torr.

Weg C, 2.: Mit 1.9 g (10 mmol) Dibromethan 1.4 g (66 %) gelbes Öl vom Sdp. 155–158°/0.01 Torr. C₆H₁₀S₄ (210.4) Ber. C 34.3 H 4.79 S 61.0 Gef. C 34.3 H 4.86 S 60.7. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 3.30 (s, CH₂), 2.43 (s, SCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 124.8 (C=C), 31.8 (t, CH₂), 18.5 (q, SCH₃). – IR (Film): 2910, 1410, 1280, 965, 910, 840, 730 cm⁻¹.

Literatur

35. Mitt.: J. Köster und K. Hartke, *Sulfur Lett. I*, 199 (1983).
- K. Hartke, Th. Kissel, J. Quante und R. Matusch, *Chem. Ber. 113*, 1898 (1980) und hier zit. Lit.
- M. Falsig und H. Lund, *Acta Chem. Scand. B 34*, 591 (1980).
- R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke und J. Köster, *J. Am. Chem. Soc. 105*, 4519 (1983).
- a. H. Poleschner, W. John, G. Kempe, E. Hoyer und E. Fanghänel, *Z. Chem. 18*, 345 (1978). –
b. G. Steimecke, J.-J. Sieler, R. Kirmse und E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur 7*, 49 (1979).
- R. R. Schumaker und E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc. 99*, 5521 (1977).
- R. Mayer und B. Gebhardt, *Chem. Ber. 97*, 1298 (1964).
- W. Schroth und J. Peschel, *Chimia 18*, 171 (1964).
- G. Bähr und G. Schleitzer, *Chem. Ber. 90*, 438 (1957).
- H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc. 84*, 4756 (1962).
- M. Dräger, G. Kiel und G. Gattow, *Chem. Ber. 106*, 3929 (1973).
- J. A. Gladysz, V. K. Wong und B. S. Jick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978*, 838.
- N. Wiberg und M. Veith, *Chem. Ber. 104*, 3176 (1971). – N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem. 80*, 661 (1968).
- P. Claesson, *J. Prakt. Chem. 15*, 193 (1877).
- D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett und N. D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc. 93*, 2258 (1971).
- M. Falsig und H. Lund, *Acta Chem. Scand. B 34*, 685 (1980).
- M. Falsig, H. Lund, L. Nadjo und J. M. Savéant, *Acta Chem. Scand. B 34*, 685 (1980).
- P. Hansen, P. Jeroschewski und H.-U. Kibbel, *Z. Chem. 23*, 96 (1983).
- P. W. Schenk, F. Huber und M. Schmeisser in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Hrsg. G. Brauer, 3. Aufl., S. 712, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1978.
- D. H. Geske und M. V. Merritt, *J. Am. Chem. Soc. 91*, 6922 (1969).
- U. Schöllkopf und E. Wiskott, *Liebigs Ann. Chem. 694*, 44 (1966).
- M. Mizuno, M. P. Cava und A. F. Garito, *J. Org. Chem. 41*, 1484 (1976).