

## Über einige Substitutionsreaktionen am trimeren Thioformaldehyd<sup>1)</sup>

Von M. SCHMIDT und E. WEISSFLOG

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

**Inhaltsübersicht.** Die Behandlung von s-Trithian mit n-Butyllithium führt zu Lithiumsalzen von Carbanionen. Bei der Umsetzung mit den halogenfunktionellen Verbindungen  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  reagieren diese unter Abspaltung von  $\text{LiCl}$  zu ein- oder mehrfach substituierten s-Trithianen.

### Some Substitution Reactions of Trimeric Thioformaldehyde

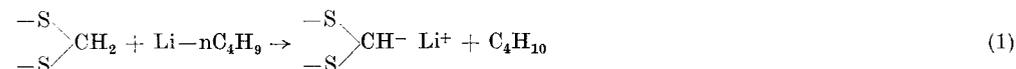
**Abstract.** Treatment of s-trithiane with n-butyllithium results in the formation of lithium salts of carbenium ions. Their reactions with the halo-functional compounds lead to mono- or multi-substituted trithianes besides lithium chloride.

### Einleitung

Die bekannten Formen [1] des monomer nicht existenzfähigen Thioformaldehyds „ $\text{CH}_2\text{S}$ “,  $(\text{CH}_2\text{S})_3$ ,  $(\text{CH}_2\text{S})_4$ ,  $(\text{CH}_2\text{S})_5$  und  $(\text{CH}_2\text{S})_\infty$  dienen uns als „Modellsubstanzen“ für die Schwefelformen  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_{10}$  und  $\text{S}_\infty$  ohne Schwefel-Schwefel-Bindungen. In diesem Zusammenhang interessierte unter anderem auch der Einfluß von Substituenten an den Kohlenstoffatomen der die Schwefelatome verknüpfenden Methylengruppen. Solche Substitutionen haben wir über Metallierungsreaktionen durchgeführt. Im Folgenden wird über einige Ergebnisse dieser Arbeiten am s-Trithian,  $(\text{CH}_2\text{S})_3$ , berichtet.

### Metallierungen

Die Flankierung von Methylengruppen durch Schwefelatome erhöht die Acidität der Protonen so erheblich, daß eine Metallierung mit Hilfe von n-Butyllithium nach

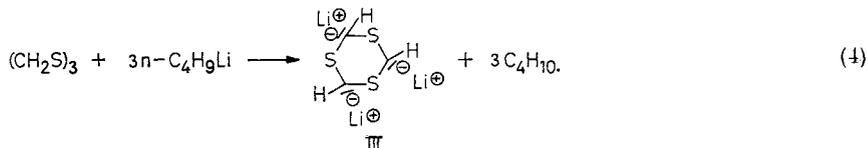
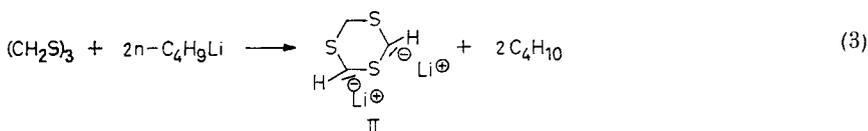
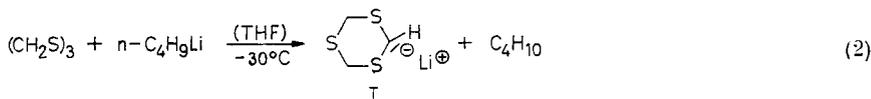


leicht möglich wird. Diesen Befund haben sich bereits SEEBACH et al. an Dithianen als Hilfsmittel zur nucleophilen Acylierung, in einigen Fällen aber auch durch Monometallierung am s-Trithian zu Nutze gemacht [2, 3].

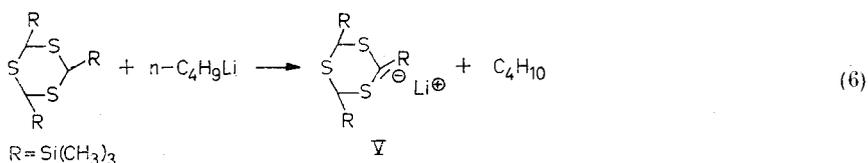
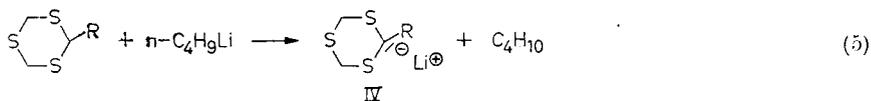
Nach unseren Erfahrungen verläuft die Metallierung von s-Trithian auch ohne die von anderen Autoren verwendete Hilfsbase Tetramethyläthylendiamin, und

<sup>1)</sup> Professor CARL MAHR zum 75. Geburtstag am 22. Dezember 1975 gewidmet.

zwar am besten in folgender Weise:



Dabei wird dem in absolutem THF<sup>2)</sup> fein suspendierten s-Trithian<sup>2)</sup> bei einer Temperatur von  $-30$  bis  $-10^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise n-Butyllithium (etwa 20%ige Lösung in n-Hexan) zugesetzt. Bei richtigem Verlauf der Reaktion muß nach Zusatz eines Äquivalents n-Butyllithium alles Trithian gelöst sein. Es liegt dann eine farblose klare Lösung des Lithiumsalzes des s-Trithianmonoanions I vor. Bei weiterer Zugabe von Metallierungsreagenz werden schrittweise die restlichen Methylengruppen im Sechsring umgesetzt. Dabei bilden sich Lösungen der Salze II bzw. III, die zunehmend tiefer gelb gefärbt sind. Bei Zugabe eines Überschusses an n-Butyllithium auf einmal wird das s-Trithian innerhalb weniger Sekunden gelöst, was heißt, daß wenigstens die Metallierung der ersten Methylengruppe sehr rasch verläuft. Die weitere Metallierung des Sechsringes sollte dann durch zunehmenden Einfluß der negativen Ladung im Ring stufenweise schwerer verlaufen. Dieses drückt sich auch in den Ausbeuten der in Folgereaktionen gebildeten substituierten s-Trithianen aus. Der Erfolg dieser Reaktionen hängt aber auch davon ab, wie gut die gebildeten Substitutionsprodukte durch normale Reinigungsmethoden aus der Reaktionsmischung isoliert werden können. Es gelang uns auf diesem Wege nur mono- und trisubstituierte Sechsringe herzustellen. Durch nochmalige Metallierung dieser Verbindungen erhielten wir weitere Anionen:



<sup>2)</sup> Am besten durch Lösen in der Hitze und schnelles Ausfällen durch Abkühlen der Lösung.

Die Lithiumsalze dieser Anionen führten dann bei der Umsetzung mit halogenfunktionellen Verbindungen zu 2,2'-disubstituierten und 2,2',4,6-tetrasubstituierten *s*-Trithianen. Bei der Umsetzung von I mit Dimethyldichlorsilan konnten wir eine Verbrückung zweier *s*-Trithianringe erzielen.

### Monosubstitution

Wir setzten das Lithiumsalz des *s*-Trithianmonocarbanions mit verschiedenen halogenfunktionellen Verbindungen von Elementen der vierten Hauptgruppe des PSE um. So bildet sich mit Methyljodid nach Gl. (7) das schon bekannte 2-Methyl-1,3,5-trithiacyclohexan in guter Ausbeute [3].

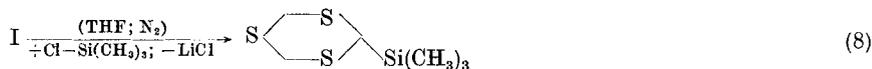


Die farblosen Nadeln sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich und schmelzen bei 85–87°C. Man kann sich diese Verbindung als Kondensationsprodukt aus zwei Molekeln Thioformaldehyd und einer Molekel Thioacetaldehyd vorstellen. Der Substituent steht offensichtlich in äquatorialer Position.

Im Infrarotspektrum beobachtet man das Auftreten von Banden bei 1440 und 1450 cm<sup>-1</sup>, die der Methylgruppe zuzuordnen sind.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für die Methylgruppe ein Dublett (δ = -1,48 ppm) und für das „einsame“ Proton ein Quartett (δ = -4,16 ppm) (Kopplungskonstante J(CH-CH<sub>3</sub>) = 6 Hz), dessen Peaks sich mit dem AB-Spektrum der vier Ringmethylene protonen überlagern (δ = -3,82 bzw. -4,31 ppm). Die Methylenprotonen mit unterschiedlicher elektronischer Umgebung ergeben also eine geminale Kopplung. Die Integration ergibt ein Verhältnis von Ringprotonen zu Methylprotonen von fünf zu drei. Eine ähnliche Aufspaltung wird auch bei Tieftemperaturspektren des unsubstituierten *s*-Trithians beobachtet [4].

Setzt man I mit Trimethylchlorsilan um (Gl. (8)), so entsteht unter Lithiumchloridabspaltung 2-Trimethylsilyl-1,3,5-trithiacyclohexan [5] in fünfundachtzigprozentiger Ausbeute.

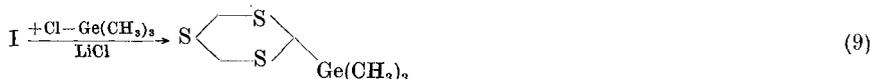


Die farblosen, rautenförmigen Kristalle lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln und werden am besten aus Methanol oder Methanol/Wasser umkristallisiert.

Im Infrarotspektrum, das gegenüber der Ausgangsverbindung wesentlich mehr Banden aufweist, fällt vor allem die Vielzahl der C-H-Valenzschwingungen (CH<sub>3</sub>-, CH<sub>2</sub>- und CH-Gruppen) auf. Die einzelne C-H-Valenzschwingung bei 2845 cm<sup>-1</sup> ist besonders charakteristisch. Sie ist der substituierten C-H-Gruppe zuzuordnen. Außerdem sind die Absorptionsbanden der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe bei 1415 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>as</sub> CH<sub>3</sub>(Si)), 1255 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>s</sub> CH<sub>3</sub>(Si)) 850 cm<sup>-1</sup> (ρ CH<sub>3</sub>(Si)) und 760 cm<sup>-1</sup> (str Si-C) einer Interpretation zugänglich.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ergibt für die Trimethylsilylgruppe ein Singulett (δ = -0,16 ppm), ebenso für das „einsame“ Ringproton (δ = -3,97 ppm). Für die vier Methylenprotonen erscheint wieder ein AB-Spektrum aus zwei Dubletts (δ = -3,67 ppm bzw. -4,37 ppm). Die Integration stimmt mit den berechneten Verhältnissen überein.

Ganz analog bildet sich nach Gl. (9) 2-Trimethylgermyl-1,3,5-trithiacyclohexan (nahezu 80% Ausbeute).



Die in farblosen, rautenförmigen Blättchen vom Fp. = 71–73°C kristallisierende Verbindung löst sich sehr gut in organischen Lösungsmitteln und kristallisiert erst aus stark konzentrierten Lösungen aus, was die präparative Reindarstellung erschwert.

Das Infrarotspektrum gleicht dem der Trimethylsilylverbindung. Besonders charakteristisch sind die Absorptionsbanden für die  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe bei  $1245 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s \text{ CH}_3(\text{Ge})$ ),  $835 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho_{\text{as}} \text{ CH}_3(\text{Ge})$ ),  $604 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{ GeC}_3$ ) und bei  $570 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s \text{ GeC}_3$ ).

Auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ähnelt in der Aufspaltung dem des silylsubstituierten Sechsrings.

Die Germylmethylprotonen und das „einsame“ Ringproton ergeben je ein Singulett ( $\delta = -0,30$  bzw.  $-4,1$  ppm). Die vier Methylenprotonen ergeben ein AB-Spektrum aus vier Peaks ( $\delta = -3,65$  bzw.  $4,40$  ppm), das durch Kopplung der geminalen Protonen entsteht. Die Integration zeigt ein Verhältnis von Ringprotonen zu Methylprotonen von fünf zu neun.

Bei der Umsetzung des Lithiumsalzes des s-Trithianmonocarbanions mit Trimethyljodstannan entsteht nach Gl. (10) 2-Trimethylstannyl-1,3,5-trithiacyclohexan (80% Ausbeute).



Aus methanolischer Lösung kristallisiert dieses in großen, farblosen Kristallblöcken oder völlig rechteckigen dicken Tafeln vom Fp. = 69–70°C. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und hat den für Zinnorganyle typischen Geruch.

Das Infrarotspektrum zeigt die Absorptionsbanden der  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppierung bei  $1215 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s \text{ CH}_3(\text{Sn})$ ),  $775 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho_{\text{as}} \text{ CH}_3(\text{Sn})$ ),  $535 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{ SnC}_3$ ) und bei  $515 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s \text{ SnC}_3$ ).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt wieder ein scharfes Singulett für die Trimethylstannylprotonen ( $\delta = -0,27$  ppm), flankiert von den „Zinnsatelliten“. Für die Ringprotonen erkennt man nur vier Signale, weil das Singulett des „einsamen“ Ringprotons ( $\delta = -4,32$  ppm) mit einem Peak des AB-Spektrums der vier Methylenprotonen zusammenfällt ( $\delta = -3,54$  bzw.  $-4,44$  ppm).

Die Integration zeigt das erwartete Verhältnis von Ringprotonen zu Methylprotonen wie fünf zu drei.

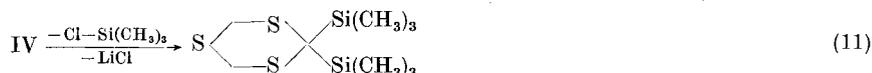
## Zweifache Substitution

SEEBACH beschreibt die Darstellung von cis-2,4-Dimethyl-1,3,5-trithian [3] durch Monometallierung von 2-Methyl-trithian und anschließende Umsetzung mit Methyljodid. Wegen des +I-Effektes der Methylgruppe kommt es hierbei zu einer Metallierung in 4-Stellung. Die Verhältnisse ändern sich aber, wenn der Ring einen elektronenziehenden Substituenten trägt, wie es z. B. die Trimethylsilylgruppe ist. So ist im 2-Trimethylsilyl-1,3,5-trithiacyclohexan das acideste

Proton am bereits substituierten Kohlenstoffatom zu suchen. Unsere Untersuchungen bestätigten diese Vermutungen.

Bei der Umsetzung von 2-Trimethylsilyl-1,3,5-trithiacyclohexan mit einem Äquivalent n-Butyllithium entsteht nach Gl. (5) das Lithiumsalz eines Monocarbanions IV, das sich in THF mit hellgelber Farbe löst.

Setzt man IV mit der äquivalenten Menge Trimethylchlorsilan um, so entsteht nach Gl. (11) 2,2'-Bis-(trimethylsilyl)-1,3,5-trithiacyclohexan (50% Ausbeute).



Diese Verbindung kristallisiert aus Methanol in dünnen, bis zu mehreren Zentimetern langen, farblosen Nadeln vom Fp. = 68–69°C. Sie ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich, besonders in CS<sub>2</sub> und chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Im Infrarotspektrum treten vier C–H-Valenzschwingungsbanden bei 2900, 2920, 2960 und 2980 cm<sup>-1</sup> auf. Vier Absorptionsbanden bei 1372, 1382, 1410 und bei 1426 cm<sup>-1</sup> sind den C–H-Deformationschwingungen zuzuordnen. Außerdem fällt die markante Aufspaltung der Bande bei 1265 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>s</sub> CH<sub>3</sub>(Si)) ins Auge. Diese Aufspaltung ist offenbar immer dann zu beobachten, wenn an einem Kohlenstoffatom zwei Trimethylsilylgruppen gebunden sind.

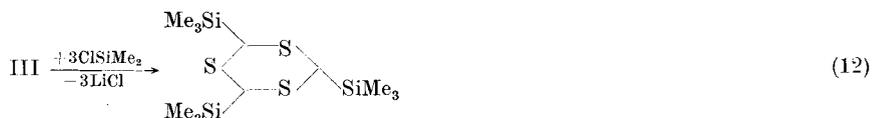
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für die Trimethylsilylprotonen und die Ringmethyleneprotonen je ein scharfes Singulett (δ = –0,19 bzw. –4,02 ppm).

Die axialen und äquatorialen Methylenprotonen sind in dieser Verbindung offenbar wieder „elektronisch“ völlig gleichartig. Allerdings sollte man erwarten, daß bei tiefer Temperatur durch Verlangsamung der Ringinversion eine Aufspaltung des Singulett in ein AB-Spektrum erfolgt. Die Integration ergibt ein Verhältnis von Ringprotonen zu Trimethylsilylprotonen wie vier zu achtzehn.

### Dreifache Substitution

Bei der Umsetzung von s-Trithian mit mindestens drei Äquivalenten n-Butyllithium in Tetrahydrofuran löst sich die Ausgangsverbindung sofort auf. Es entsteht die klare, tiefgelbe Lösung des Lithiumsalzes des s-Trithiantricarbanions (Gl. (4)). In dieser Verbindung trägt jedes Kohlenstoffatom eine negative Ladung (Carbanion III).

Bei der Umsetzung von III mit drei Äquivalenten Trimethylchlorsilan konnten wir in über 80% Ausbeute 2,4,6-Tris-(trimethylsilyl)-1,3,5-Trithiacyclohexan isolieren (Gl. (12)).



Diese Verbindung fällt aus Methanol in Form feiner, farbloser Nadeln vom Fp. = 174–176°C an. Sie läßt sich bei Normaldruck sublimieren, was auf die symmetrische Struktur zurückzuführen ist. Die drei Trimethylsilylgruppen stehen alle in äquatorialer Position.

Das Infrarotspektrum zeigt, wegen der hohen Symmetrie der Molekel, nur wenige Absorptionsbanden ohne sichtbare Feinstruktur. Besonders charakteristisch sind die sehr starken Banden bei 1254 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>s</sub> CH<sub>3</sub>(Si)) und bei 850 cm<sup>-1</sup> (ρCH<sub>3</sub>(Si)).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nur je ein Singulett für die Ringprotonen und die Silylmethylprotonen ( $\delta = -3,89$  ppm und  $\delta = -0,15$  ppm).

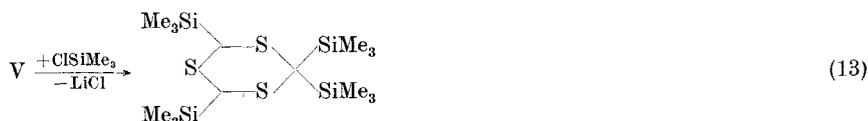
Dies ist ein eindeutiger Beweis dafür, daß alle Substituenten in äquatorialer Position stehen. In Modellbetrachtungen läßt sich zeigen, daß eine all-axiale Anordnung aus sterischen Gründen völlig unmöglich ist.

### Vierfache Substitution

Bei weiteren Untersuchungen zeigte es sich, daß offenbar aus sterischen Gründen maximal vier Trimethylsilylgruppen in den Sechsring des s-Trithians eingeführt werden können.

So erhielten wir bei der Umsetzung von 2,4,6-Tris-(trimethylsilyl)-1,3,5-trithiacyclohexan mit überschüssigem n-Butyllithium nach Gl. (6) die tiefgelb gefärbte Lösung eines Carbanions V.

Bei der anschließenden Umsetzung mit Trimethylchlorsilan (Gl. (13)) konnten wir 2,2',4,6-Tetrakis-(trimethylsilyl)-1,3,5-trithiacyclohexan in über 30% Ausbeute isolieren.



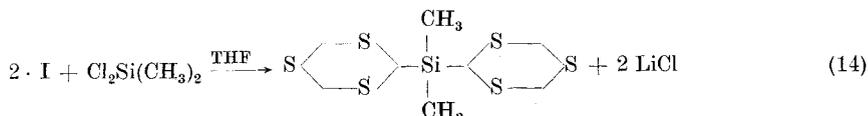
Daneben fiel wieder ein Teil der eingesetzten Ausgangsverbindung an. Der vierfach silylsubstituierte Sechsring fällt aus Methanol in Form von farblosen, würfelförmigen Kristallen vom Fp. =  $91-92^\circ\text{C}$  an. Die Verbindung läßt sich auch in etwa gleicher Ausbeute in einer „Eintopfreaktion“ ausgehend von s-Trithian darstellen, bei der die dreifach substituierte Verbindung nicht erst isoliert wird.

Im Infrarotspektrum dieser Verbindung fallen die besonders intensiven C—H-Valenz- und Deformationsschwingungen und die sehr starken, breiten Banden bei  $1255\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s \text{CH}_3(\text{Si})$ ) und bei  $860\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho \text{CH}_3(\text{Si})$ ) auf.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt wie erwartet drei Signale für die verschiedenartigen Trimethylsilylprotonen im Verhältnis von 1:1:2. Ein Singulett ist der axialen und ein gleich hohes der äquatorialen Silylgruppe am gleichen C-Atom zuzuordnen ( $\delta = -0,23$  und  $-0,28$  ppm). Ein doppelt so großes Singulett erscheint für die Protonen der beiden gleichartigen Trimethylsilylgruppen ( $\delta = -0,18$  ppm), die äquatorial an die anderen Ringkohlenstoffatome gebunden sind. Die beiden Ringprotonen ergeben ein Singulett ( $\delta = -3,80$  ppm).

### Ringverknüpfung

Durch Umsetzung von I mit der entsprechenden Menge an Dimethyldichlorsilan gelang uns nach Gl. (14) eine Verbrückung zweier s-Trithianringe über ein Siliciumatom.



Das Bis-(1,3,5-trithiacyclohexyl)-dimethylsilan ließ sich in etwa 60%iger Ausbeute in Form feiner, farbloser Nadeln und Schuppen vom Fp. = 196–197°C isolieren.

Im Infrarotspektrum fallen besonders die typischen Absorptionsbanden der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung bei  $1258\text{ cm}^{-1}$ , bei  $845\text{ cm}^{-1}$  und bei  $821\text{ cm}^{-1}$  auf.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Silylmethylprotonen ein scharfes Singulett ( $\delta = -0,48\text{ ppm}$ ). Die Ringprotonen spalten wie bei den anderen monosubstituierten s-Trithianverbindungen in fünf Signale auf. Davon ist ein Singulett den beiden „einsamen“ Ringprotonen zuzuordnen ( $\delta = -4,54\text{ ppm}$ ). Die vier Ringmethylprotonen ergeben wieder ein AB-Spektrum mit vier Signalen ( $\delta = -3,96\text{ ppm}$  bzw.  $4,71\text{ ppm}$ ).

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülpeak auch das Fragment bei 137 Massenzahlen sehr deutlich, das durch Abspaltung der Sechsringe entsteht.

### Beschreibung der Versuche

1. 2-Methyl-1,3,5-trithiacyclohexan. 1,38 g s-Trithian werden unter Stickstoff in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran am Rückfluß gelöst. Dann wird die Lösung schnell auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dabei fällt das 1,3,5-Trithiacyclohexan in feiner Verteilung an. Nun wird unter kräftigem Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  bis  $-10^\circ\text{C}$  ganz langsam tropfenweise die Lösung von 0,64 g n-Butyllithium in Hexan (20-prozentig) zugetropft. Dabei löst sich der weiße Niederschlag völlig auf, und es entsteht eine farblose, klare Lösung des Lithiumsalzes des s-Trithianmonocarbanions.

Nach weiteren 30 Minuten bei gleicher Temperatur wird das Methyljodid zugegeben. Man rührt noch 30 Minuten bei  $-10^\circ\text{C}$ , läßt dann langsam auf Raumtemperatur kommen und erhitzt noch eine halbe Stunde zum Rückfluß. Dann wird das THF abgezogen und der leicht bräunliche Rückstand in einem Gemisch aus 100 ml Benzol und 100 ml Wasser aufgenommen. Dabei geht das entstandene Lithiumjodid in die wässrige Phase, die Methylverbindung in die Benzolphase. Nach Abtrennen des Wassers im Scheidetrichter wird die Benzollösung über Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach Abdestillieren des Benzols verbleibt ein farbloses, kristallines Produkt. Dieses wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Es fallen farblose, feine Nadeln vom Fp. =  $85-87^\circ\text{C}$  in 90 proz. Ausbeute an.

Analysen: C gef. 31,97 (ber. 31,60); H 5,06 (5,28); S 64,00 (63,12)%; MG gef. 152 (massenspektroskopisch); (ber.: 152 für  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_3$ ).

2. 2-Trimethylsilyl-1,3,5-trithiacyclohexan. Zunächst werden, wie oben beschrieben, 1,38 g s-Trithian monometalliert. Dann werden, 1,08 g Trimethylchlorosilan unter kräftigem Rühren unter Stickstoffatmosphäre zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten bei  $-10$  bis  $-20^\circ\text{C}$  läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt dann noch eine halbe Stunde zum Rückfluß. Nach Abdestillieren des Tetrahydrofurans im Vakuum wird, wie oben beschrieben, in Benzol/Wasser ausgeschüttelt und das Rohprodukt noch aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Die Silylverbindung fällt in 85%iger Ausbeute in Form farbloser, rautenförmiger Blättchen vom Fp. =  $76-77^\circ\text{C}$  an.

Analysen: C gef. 34,67 (ber. 34,24); H 5,94 (6,66); S 45,30 (45,63)%; MG gef. 210 (massenspektroskopisch); (ber. 210,1 für  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_3\text{Si}$ ).

3. 2-Trimethylgermyl-1,3,5-trithiacyclohexan. 1,38 g s-Trithian werden in das Mono-Lithiumsalz überführt. Die farblose Lösung wird bei  $-10^\circ\text{C}$  noch dreißig Minuten gerührt. Dann werden 1,53 g Trimethylchlorgerman auf einmal zugesetzt. Die Lösung bleibt farblos und wird nochmals eine halbe Stunde bei gleicher Temperatur gerührt. Dann läßt man auf Raumtemperatur kommen und erhitzt noch für dreißig Minuten am Rückfluß. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der farblose, feste Rückstand mit Benzol/Wasser aufgearbeitet.

Nach Trocknen der organischen Phase und Abziehen des Benzols im Vakuum verbleibt eine farblose Festsubstanz (2,3 g Rohprodukt = 90% d.Th.). Diese wird aus Methanol umkristall-

siert. Dabei fällt zunächst die schwerlösliche Ausgangsverbindung (0,3 g). Erst wenn fast alles Methanol verdampft ist, fällt die Verbindung in farblosen, schuppigen Kristallen vom Fp. = 71–73°C in etwa 75%iger Ausbeute an.

Analysen: C gef. 27,96 (ber. 28,30); H 5,68 (5,51); S 37,90 (37,72)%; MG gef. 254 (massenspektroskopisch); (ber. 254,59 für  $C_6H_{14}S_3Ge$ ).

4. 2-Trimethylstannyl-1,3,5-trithiacyclohexan. 1,38 g s-Trithian werden in das Mono-Lithiumsalz überführt und die farblose Lösung nach einer halben Stunde (bei  $-10^\circ C$ ) mit 2,9 g Trimethyljodstannan versetzt. Nach weiteren dreißig Minuten Rühren bei gleicher Temperatur läßt man auf Raumtemperatur kommen und erhitzt noch eine halbe Stunde am Rückfluß. Das Tetrahydrofuran wird im Vakuum abdestilliert, der ölige, farblose Rückstand mit Benzol/Wasser aufgearbeitet und das farblose Produkt noch aus Methanol umkristallisiert. Zunächst fällt nicht umgesetztes Ausgangsprodukt aus (0,2 g = 14,5% d.Th.). Erst in der stark konzentrierten Lösung bilden sich einzelne, große, klare Kristalle, die zum Teil völlig regelmäßige Rechtecke von mehr als zehn Millimetern Kantenlänge darstellen. Sie werden ausgelesen und im Vakuum getrocknet. Fp. = 69–70°C, Ausbeute 80% d.Th.

Analysen: C gef. 23,96 (ber. 23,95); H 4,86 (4,66); S 31,65 (31,95)%; MG gef. 300 (massenspektroskopisch); (ber. 300,7 für  $C_6H_{14}S_3Sn$ ).

5. 2,2'-Bis-(trimethylsilyl)-1,3,5-trithiacyclohexan. Zunächst wird wie oben beschrieben die Monosilylverbindung des s-Trithians dargestellt, ohne jedoch das Produkt aus der THF-Lösung zu isolieren. Diese Lösung, die außerdem noch Lithiumchlorid enthält, wird wieder auf  $-20^\circ C$  gekühlt und unter gleichen Bedingungen nochmals durch Zutropfen von n-Butyllithium in Hexan monometalliert und anschließend mit Trimethylchlorsilan versetzt. Nach weiteren 30 Minuten bei  $-10^\circ C$  wird langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und noch eine halbe Stunde zum Rückfluß erhitzt. Danach wird das Tetrahydrofuran im Vakuum abdestilliert und der Rückstand wie üblich mit Benzol/Wasser aufgearbeitet. Das beim Abziehen des Benzols verbleibende farblose bis schwach bräunliche Rohprodukt wird noch aus Methanol umkristallisiert. Man erhält farblose, lange Nadeln vom Fp. = 68–69°C in etwa 50%iger Ausbeute.

Analysen: C gef. 38,0 (ber. 38,30); H 7,50 (7,80); S 34,60 (34,00)%; MG gef. 282 (massenspektroskopisch); (ber. 282,2 für  $C_9H_{22}S_3Si_2$ ).

6. 2,4,6-Tris-(trimethylsilyl)-1,3,5-trithiacyclohexan. 1,38 g s-Trithian werden in 50 ml trockenem THF in feine Verteilung gebracht. Unter Stickstoffatmosphäre werden 1,92 g n-Butyllithium bei  $-20^\circ C$  auf einmal zugegeben. Das s-Trithian löst sich sofort auf. Es entsteht eine klare, gelbe Lösung. Nach weiteren dreißig Minuten Rühren bei  $-20^\circ C$  werden 3,24 g Trimethylchlorsilan auf einmal zugesetzt. Dann wird bei gleicher Temperatur eine halbe Stunde gerührt. Danach läßt man auf Raumtemperatur kommen und erhitzt noch für eine halbe Stunde zum Sieden. Das Tetrahydrofuran wird abdestilliert, der Rückstand mit Benzol/Wasser aufgearbeitet und aus Methanol umkristallisiert. Die Verbindung fällt in farblosen Nadeln vom Fp. = 174–176°C in 84%iger Ausbeute an.

Analysen: C gef. 40,80 (ber. 40,65); H 8,13 (8,48); S 27,50 (27,12)%; MG gef. 354 (massenspektroskopisch); (ber. 354,3 für  $C_{12}H_{30}S_3Si_3$ ).

7. 2,2',4,6-Tetrakis-(trimethylsilyl)-1,3,5-trithiacyclohexan. 3,543 g dreifach silyliertes s-Trithian werden in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Stickstoff werden bei einer Temperatur von  $-10^\circ C$  1,92 g n-Butyllithium auf einmal zugesetzt. Dabei entsteht eine tiefgelbe, klare Lösung. Diese wird noch dreißig Minuten bei  $-10^\circ C$  gerührt, dann gibt man 3,24 g Trimethylchlorsilan zu. Dabei entfärbt sich die Lösung. Nach weiteren 30 Minuten Rühren bei  $-10^\circ C$  läßt man langsam auf Raumtemperatur kommen und erhitzt noch eine halbe Stunde zum Rückfluß. Es wird wie üblich aufgearbeitet und aus Methanol umkristallisiert. Dabei fallen zunächst nur farblose Nadeln aus (Ausgangsprodukt). Nach einiger Zeit aber fallen würfelige bis

rautenförmige, farblose Bröckchen aus. Diese lassen sich nach dem Absaugen durch Aüssieben bzw. Auslesen von den feinen Nadeln trennen. Nach erneuter Umkristallisation schmelzen diese bei 91–92°C, Ausbeute über 30% d. Th.

Analysen: C gef. 42,89 (ber. 42,24); H 8,15 (8,91); S 22,87 (22,49); MG gef. 426 (massenspektroskopisch); (ber. 426,4 für  $C_{15}H_{38}S_3Si_4$ ).

8. Bis-(1,3,5-trithiacyclohexyl)-dimethylsilan. 2,76 g s-Trithian werden bei  $-10^\circ C$  monometalliert. Zu der klaren, farblosen Lösung des Monoanions werden dann 1,29 g Dimethyldichlorsilan auf einmal gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei gleicher Temperatur wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch zwölf Stunden gerührt. Das Lösungsmittel (150 ml THF) wird entfernt und der feste, farblose Rückstand mit einem heißen Benzol/Wasser-Gemisch aufgearbeitet. Das farblose Rohprodukt wird durch Vakuumsublimation von noch vorhandenem s-Trithian befreit und aus einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform umkristallisiert. Es fallen farblose Nadeln und Schuppen vom Fp. = 196–197°C in 60%iger Ausbeute.

Analysen: C gef. 28,92 (ber. 28,90); H 4,60 (4,82); S 57,20 (57,81)%; MG gef. 332 (massenspektroskopisch); (ber. 332,1 für  $C_8H_{16}S_6Si$ ).

Sämtliche IR-Spektren wurden in KBr-Preßlingen, die  $^1H$ -NMR-Spektren in  $DCCl_3$  mit TMS als internem Standard vermessen.

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

## Literatur

- [1] M. SCHMIDT u. E. WEISSFLOG, *Z. anorg. allg. Chem.* **406**, 271 (1974).
- [2] D. SEEBACH, *Synthesis* **1969**, 17.
- [3] D. SEEBACH, E. J. COREY u. A. K. BECK, *Chem. Ber.* **107**, 367 (1974).
- [4] J. E. ANDERSON, *J. Chem. Soc.* **B 1971** (10), 2030.
- [5] D. SEEBACH, M. KOLB u. B.-TH. GRÖBEL, *Chem. Ber.* **106**, 2277 (1973).

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1975.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. M. SCHMIDT und Dr. E. WEISSFLOG, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Würzburg, BRD-87 Würzburg, Am Hubland