

MARKUS WIEBER und MAX SCHMIDT

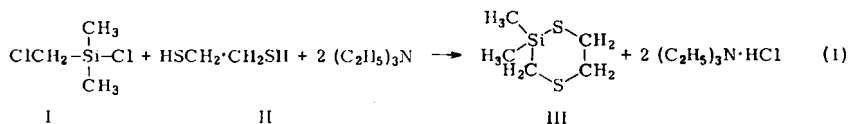
Umsetzung von Dithiolen mit monochloriertem Trimethylchlorsilan

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 23. Oktober 1962)

Chlormethyldimethylchlorsilan reagiert mit Dithioglykol bzw. Propan-dithiol-(1.3) unter Bildung von 2.2-Dimethyl-2-sila-1.4-disulfa-cyclohexan (III) bzw. 2.2-Dimethyl-2-sila-1.4-disulfa-cycloheptan (VI). Die Spaltung von III mit Chlorwasserstoff liefert [Chlor-dimethyl-silylmethyl]-[β-mercapto-äthyl]-sulfid (IV), bei dessen Hydrolyse das entsprechende Disiloxan gebildet wird.

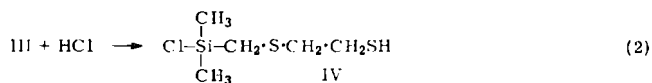
Gibt man zu einer ätherischen Lösung von Chlormethyldimethylchlorsilan (I) und Triäthylamin langsam Dithioglykol (II), ebenfalls in Äther gelöst, und filtriert das nach Gl. (1) gebildete Hydrochlorid ab, dann läßt sich nach Abziehen des Lösungsmittels



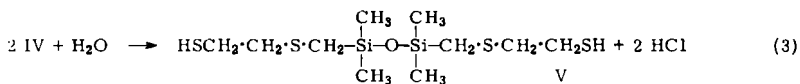
2.2-Dimethyl-2-sila-1.4-disulfa-cyclohexan (III) in guter Ausbeute isolieren. Der neue Heterocyclus fällt nach der Destillation als farblose, viskose Flüssigkeit an, die in inerten organischen Lösungsmitteln gut löslich ist, von Wasser und Alkoholen aber rasch solvolysiert wird.

Mit erheblich schlechterer Ausb. (47 %) erhält man III auch aus Natriumdithioglykolat und I in Tetrahydrofuran in Anlehnung an die von K. A. ADRIANOV und L. I. MAKAROVA¹⁾ berichtete Darstellung seines Sauerstoffanalogons (30 % Ausb.).

Bei der Behandlung von reinem III mit trockenem Chlorwasserstoff wird der Ring in exothermer Reaktion an der Si-S-Bindung aufgespalten. Nach



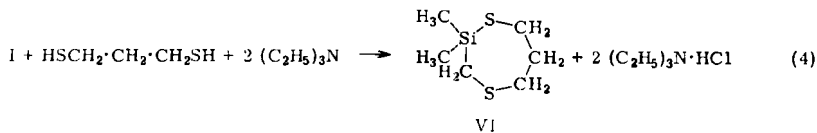
entsteht [Chlor-dimethyl-silylmethyl]-[β-mercapto-äthyl]-sulfid (IV) als farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeit in ca. 75-proz. Ausb. Durch Wasser wird IV nach



zum Disiloxan V hydrolysiert, das nicht mehr unzersetzt destilliert werden kann.

¹⁾ Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 127, 1213 [1959]; C. A. 54, 262^a [1960].

In Analogie zu III entsteht 2,2-Dimethyl-2-sila-1,4-disulfa-cycloheptan (VI) aus Propan-dithiol-(1.3) und I nach



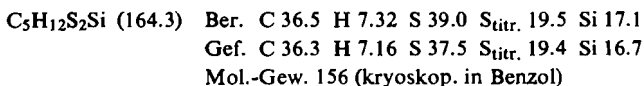
Die Tendenz zur Ausbildung des Siebenringes ist offensichtlich wesentlich geringer als im Falle des Sechsrings, da VI nur in ca. 30-proz. Ausb. entsteht. Daneben findet man höherpolymere Produkte, in die sich auch reines VI bei längerem Stehenlassen langsam umlagert. VI ist wie III eine farblose, viskose unzersetzt destillierbare Flüssigkeit.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

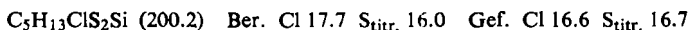
1. 2,2-Dimethyl-2-sila-1,4-disulfa-cyclohexan (III)

a) In einem 1-*l*-Dreihalskolben (Tropftrichter, Rückflußkühler, KPG-Rührer) wird eine Lösung von 38,5 g I und 54 g (74 ccm) Triäthylamin in 400 ccm absol. Äther vorgelegt. Im Verlauf einer Stde. läßt man 25 g Dithioglykol in 50 ccm absol. Äther zutropfen und kocht dann 1 Stde. unter Rückfluß. Das ausgeschiedene Triäthylamin-hydrochlorid wird abgesaugt, der Äther abgezogen. Destillation an der Kolonne liefert 31 g III (71% d. Th.) vom Sdp.₁₂ 88–91°. Schmp. –17 bis –14°. n_D^{20} 1.5471, d_4^{20} 1.098.



b) In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Tropftrichter, Rückflußkühler, Magnetrührer) werden zu einer Lösung von 28 g Dithioglykol in 150 ccm Tetrahydrofuran 13 g feingeschnittenes Na gegeben. Nach 25 stdg. Rückflußkochen werden 42,6 g Chlormethyldimethylchlorosilan (I) im Laufe 1/2 Stde. zutropft. Man kocht weitere 10 Stdn. unter Rückfluß, filtriert das abgeschiedene NaCl ab, zieht das Tetrahydrofuran ab und destilliert. Man erhält 23 g III (47% d. Th.) vom Sdp.₁₁ 89–96°.

2. Umsetzung von III mit HCl: 15 g III werden in eine Falle gegeben. Dann leitet man 2 Stdn. trockenen Chlorwasserstoff aus einer Bombe ein. Anschließend leitet man zur Vertreibung von überschüss. HCl 1 Stde. Stickstoff durch. Bei der Vak.-Destillation erhält man 13,5 g IV (74% d. Th.) vom Sdp.₁₂ 124–126°, d_4^{20} 1.116.



3. Hydrolyse von IV: 10 g IV werden mit 20 ccm Äther und 10 ccm Wasser kräftig geschüttelt, nach 5 Min. wird die Ätherphase abgetrennt und mit CaCl₂ kurz getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird der Vorlauf bis 125°/3 Torr abdestilliert. Der Rest bleibt undestilliert. Ausb. 6 g V (70% d. Th.). Die Substanz ist chlorfrei und enthält 19,1% (ber. 18,5%) mit $n/10$ Jodlösung titrierbaren Schwefel. Das Infrarotspektrum (s. unten) zeigt keine OH-Bande.

4. 2,2-Dimethyl-2-sila-1,4-disulfa-cycloheptan (VI): Zu 14,2 g I, gelöst in 150 ccm Triäthylamin, läßt man 10,8 g Propan-dithiol-(1.3) unter Rühren zutropfen. Es scheidet sich Triäthylamin-hydrochlorid ab. Man kocht noch 5 Stdn. unter Rückfluß und filtriert. Nach dem Ab-

destillieren des überschüss. Triäthylamins wird der verbleibende Rückstand an einer Kolonne destilliert. Als Hauptfraktion siedet bei 61–63°/1 Torr eine farblose Substanz (ca. 5 g).

$C_6H_{14}S_2Si$ (178.3) Ber. C 40.4 H 7.91 $S_{\text{titr.}}$ 18.0

Gef. C 39.2 H 7.38 $S_{\text{titr.}}$ 18.4 Mol.-Gew. 194 (kryoskop. in Benzol)

5. Die *IR-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell „Infracord“, in flüssiger Phase mit der Dicke 0.03 mm zwischen NaCl-Fenstern im Kochsalzbereich von 3 bis 15 μ gemessen. Die Verbindungen zeigten dabei folgende Hauptbanden (die Daten sind angegeben in Wellenzahlen, Intensitätsangaben: s = sehr, st = stark, schw = schwach, m = mittel, Sch = Schulter):

Verbindung III: 2900 st, 1400 st, 1280 st, 1250 sst, 1130 st, 1070 st, 860 sst, 845 sst, 825 sst, 785 sst, 750 st, 695 sst.

Verbindung V: 2900 st, 1380 st, 1250 sst, 1210 m, 1130 Sch, 1060 sst, 840 sst, 810 sst, 700 m.

Verbindung VI: 2850 st, 1400 st, 1340 schw, 1295 st, 1250 sst, 1140 schw, 1060 sst, 940 schw, 830 sst (nicht genau aufgelöst), 730 schw, 680 m.