

Dieter Seebach*) und Albert K. Beck

Einfache Darstellung von Hexakis(organylthio)äthanen Pyrolyse von Hexakis(arylthio)äthanen Hinweise auf eine C—C-Dissoziation¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe (Techn. Hochschule)
(Eingegangen am 17. Juli 1972)

Kupplung von Tris(arylthio)- und Tris(alkylthio)methylithium-Verbindungen **6** mit Jod führt zu Hexakis(organylthio)äthanen **7–10**. Beim Erhitzen des Phenylderivates **7a** tritt oberhalb von 100° in verschiedenen Lösungsmitteln Zersetzung zu Diphenyldisulfid (**11a**), Dithiobenzoesäure-phenylester (**12a**), Tris(phenylthio)methan (**13a**), Tetrakis(phenylthio)äthylen (**14a**) und Tetrakis(phenylthio)methan (**15a**) ein. Auch **15a** liefert bei höherer Temperatur diese Produkte. Durch ¹³C-Markierung wird bewiesen, daß der Bildung des Äthylens **14a** aus dem Äthan **7a** eine C—C-Dissoziation vorausgeht. Alle Befunde lassen sich damit erklären, daß die Äthane **7** unter C—C-, die Methane **15** unter ArS—C-Dissoziation zunächst Tris(arylthio)methyl-Radikale liefern.

Simple Preparation of Hexakis(organylthio)ethanes

Pyrolysis of Hexakis(arylthio)ethanes

Indications of a C—C Dissociation¹⁾

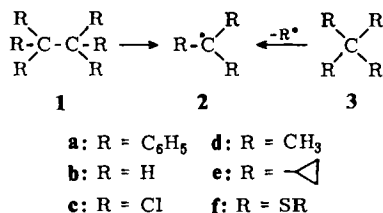
Coupling of tris(arylthio)- and tris(alkylthio)methylithium derivatives with iodine leads to hexakis(organylthio)ethanes **7–10**. In the pyrolysis of the phenyl derivative **7a** above 100° with or without solvents decomposition takes place to give the following products: diphenyl disulfide (**11a**), phenyl dithiobenzoate (**12a**), tris(phenylthio)methane (**13a**), tetrakis(phenylthio)ethylene (**14a**), and tetrakis(phenylthio)methane (**15a**). The methanes **15** yield the same types of compounds **11–14** when heated at temperatures ranging from 165 to 230°. Formation of the ethylene **14a** from the ethane **7a** is proved by ¹³C-labelling to be preceded by C—C-bond dissociation of the latter compound. All results are readily explained by assuming that the initial reaction step is the homolysis of the C—C bond in the ethanes **7** and of the ArS—C bond in the methanes **15** to give tris(arylthio)methyls.

Die Dissoziation der im Bewußtsein des Chemikers fest gefügten C—C- σ -Bindung von Äthanen und damit die Erzeugung von möglichst stabilen Methylradikalen, Derivaten des dreiwertigen Kohlenstoffs, haben seit den Anfängen der Organischen Chemie nichts von ihrer Faszination verloren. Das in allen Lehrbüchern zitierte Paradebeispiel eines „offenkettigen“, symmetrisch substituierten, schon bei Raumtemperatur in Lösung dissoziierenden Äthans war Gombergs²⁾ Hexaphenyläthan (**1a**).

*) Neue Adresse: Fachbereich Chemie (Organische Chemie) der Justus Liebig-Universität, 6300 Gießen, Ludwigstraße 21.

1) Teil der Habilitationsschrift von D. Seebach, Universität Karlsruhe 1969.

2) M. Gomberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3150 (1900).



Lankamp und Mitarbb.³⁾ zeigten aber vor vier Jahren, daß Triphenylmethyl (**2a**) zu einem Produkt mit einem chinoiden Ring dimerisiert, dessen Struktur schon von Jacobson⁴⁾ vorgeschlagen worden war. Gäbe es Hexaphenyläthan, so müßte seine C—C-Dissoziationsenergie unter 15 kcal/mol liegen⁵⁾, also um mindestens 69 kcal niedriger sein als die von Äthan (**1b**) selbst⁶⁾. Einfach substituierte Äthane **1** erfordern bedeutend höhere Energien zur Homolyse der C—C-Bindung: für Hexachloräthan (**1c**) werden 70 kcal⁷⁾, für Hexamethyläthan (**1d**) 67.5 kcal⁵⁾ und für Hexakis(cyclopropyl)äthan (**1e**) 41.5 kcal⁵⁾ angegeben. „Unerträgliche“ sterische Behinderungen in **1** und (oder) hohe Stabilität des entstehenden Radikals **2**, das heißt Delokalisierung des ungepaarten Elektrons unter Kompensation des Elektronenmangels an dessen zentralem C-Atom, können die verminderte Festigkeit von Äthan-C—C-Bindungen bewirken.

Uns interessierte, ob Äthane **1f** mit sechs nicht verbrückten RS-Substituenten zugänglich sind⁸⁾, ob und unter welchen Bedingungen ihre C—C-Bindung dissoziiert⁹⁾, und wenn ja, ob sterische Effekte in **1f** oder mesomere Effekte in **2f** dafür verantwortlich sind. Wir berichten hier zunächst ausschließlich über die chemischen Eigenschaften des Hexakis(phenylthio)äthans und einiger am Benzolring substituierter Verbindungen vom Typ **1f**, R = Aryl. Außerdem wollten wir prüfen, ob auch Tetrakis(arylthio)methane **3f** dissoziieren: Arndt¹⁰⁾ hatte nämlich aus Kreuzungsversuchen mit verschiedene Substituenten am selben C-Atom tragenden Verbindungen **3** geschlossen, daß sich bereits in siedendem Benzol ein Gleichgewicht mit **2f** und Thioaroxylen einstellt.

³⁾ H. Lankamp, W. T. Nauta und C. MacLaren, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 249.

⁴⁾ P. Jacobson, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 196 (1905).

⁵⁾ J. C. Martin und J. W. Timberlake, J. Amer. chem. Soc. **92**, 978 (1970), und dort zit. Literatur.

⁶⁾ Das „echte“ Hexaphenyläthan 9,9'-Diphenyl-9,9'-bifluorenyl [H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. **103**, 1101 (1970), H. A. Staab, K. S. Rao und H. Brunner, ebenda **104**, 2634 (1971)] dissoziiert erst bei 100° [W. Theilacker, H. Schulz, U. Baumgarte, H.-G. Drössler, W. Rohde, F. Thater und H. Uffmann, Angew. Chem. **69**, 322 (1957)].

⁷⁾ Übersicht: R. Steudel, Z. Naturforsch. **23b**, 1163 (1968); **26b**, 475 (1971), und dort zit. Literatur.

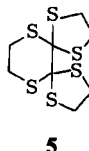
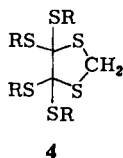
⁸⁾ Vorläufige Mitteilung: D. Seebach, Angew. Chem. **79**, 468 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 442 (1967).

⁹⁾ Vorläufige Mitteilungen: D. Seebach, A. K. Beck und H. B. Stegmann, ^{9a)} Tetrahedron Letters [London] **1970**, 1933; ^{9b)} Angew. Chem. **83**, 534 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 500 (1971).

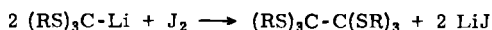
¹⁰⁾ F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. **384**, 322 (1911), **396**, 1 (1913).

A) Darstellung von Hexakis(arylthio)äthanen (Hexathioorthooxalsäurehexaester)

Von diesem Verbindungstyp gibt es unseres Wissens bisher nur Vertreter mit mindestens einer $-\text{CH}_2\text{-}$ Brücke zwischen zwei der sechs Schwefelatome: Derivate **4** entstehen bei der Einwirkung von Diazomethan auf Trithiocarbonate^{11,12}, die Struktur **5** wurde dem aus Oxalylchlorid und Äthandithiol erhaltenen Produkt zugeordnet¹²⁻¹⁴. Sie sind thermolabil, als Primärschritt des Zerfalls wird von *Coffen*¹² die Homolyse einer C-S-Bindung angenommen.



Wir fanden^{1,8)}, daß bei der Umsetzung metallierter Trithioorthoameisensäure-tertiärester **6**^{15,16} mit Jod schwerlösliche Produkte isoliert werden, die nach den in den Abschnitten B und C geschilderten Befunden die Äthane **7a-h** sind¹⁷. Gibt man z. B. Jod in Tetrahydrofuran (THF) zu einer bei -80° gerührten Lösung von **6a**, so wird bis zum Endpunkt jeder Tropfen entfärbt; aus der Reaktionsmischung scheidet sich kurz nach beendeter Zugabe ein farbloser Feststoff ab (über 95% Ausbeute). Er läßt sich aus viel Pyridin bei 100° umkristallisieren, zersetzt sich ab 200° und zeigt die für **7a** erwartete Elementaranalyse; weder zur Aufnahme eines NMR-Spektrums noch für eine kryoskopische oder osmometrische Molgewichtsbestimmung reicht die Löslichkeit in einem der getesteten Lösungsmittel, das IR-Spektrum

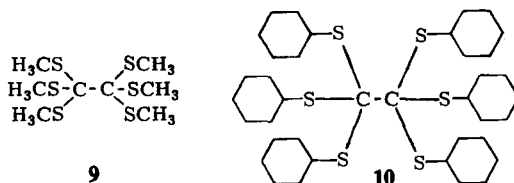
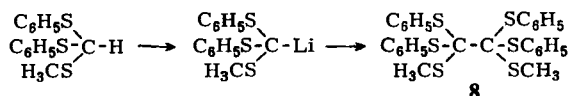


6		7	
	R		R
a	C_6H_5	e	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$
b	$p\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	f	$p\text{-F-C}_6\text{H}_4$
c	$o\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	g	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$
d	$p\text{-tC}_4\text{H}_9\text{-C}_6\text{H}_4$	h	$\beta\text{-Naphthyl}$

- ¹¹ A. Schönberg, S. Nickel und D. Cernik, Chem. Ber. **65**, 289 (1932); E. Taeger, Z. El-Heweri und F. Remge, J. Prakt. Chem. **18**, 269 (1962); M. Ebel, L. Legrand und N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France **1968**, 2081; A. Ohno, Y. Ohniski, M. Fukujame und G. Tsuchihashi, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7038 (1968).
- ¹² D. L. Coffen, J. A. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett und N. D. Canfield, J. Amer. chem. Soc. **93**, 2258 (1971).
- ¹³ D. L. Coffen und P. E. Garrett, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2043.
- ¹⁴ N. D. Canfield, J. Q. Chambers und D. L. Coffen, Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **24**, App. 7 (1970).
- ¹⁵ D. Seebach, Chem. Ber. **105**, 487 (1972).
- ¹⁶ D. Seebach, K.-H. Geiß, A. K. Beck, B. Graf und H. Daum, Chem. Ber. **105**, 3280 (1972).
- ¹⁷ ESR-Messungen s. nachfolgende Arbeit. Dr. J. A. Kanters von der Universität Utrecht versucht z. Zt. eine Röntgenanalyse von **7a**.

in KBr hat wenig Aussagekraft, im Massenspektrum ist bei $m/e = 678$ kein Molekül-Ion zu entdecken, dafür gehört der $M/2$ -Peak zu den intensivsten des Spektrums. Bei Raumtemperatur ist **7a**, auch an der Luft, völlig stabil. Ähnliche Eigenschaften besitzen die anderen Verbindungen **7**, $R = \text{Aryl}$, die teilweise (**7c** und **d**) eine Spur besser löslich sind, teilweise aber noch schlechter als **7a**, so daß eine Reinigung des Rohproduktes gar nicht gelang.

Ersatz von zwei der sechs $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ -Gruppen in **7a** durch CH_3S -Gruppen verbessert die Löslichkeit gewaltig. Von dem aus dem entsprechenden gemischten Trithioorthoameisensäureester¹⁶⁾ zugänglichen Dimeren **8** lösen sich in THF bei 20° 5 g/100 ml, von **7a** weniger als 0.02 g.



Im NMR-Spektrum zeigt **8** ein CH_3S -Singulett und ein Aromatenmultiplett im Verhältnis 3:10, osmometrisch bestimmte Mol.-Masse und Elementaranalyse stimmen.

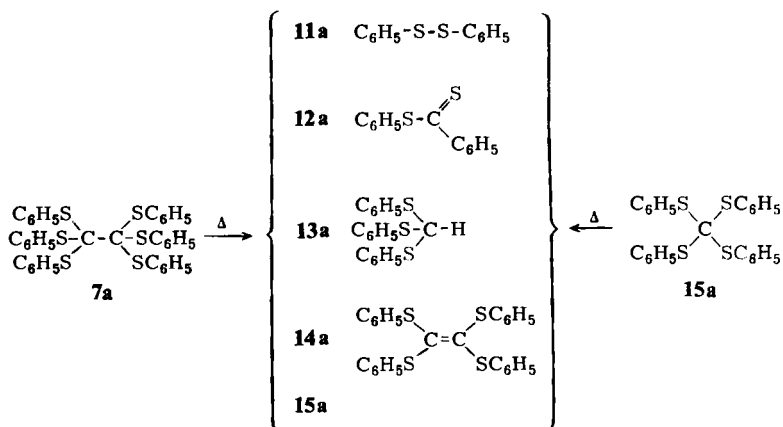
Auch rein aliphatisch substituierte Äthane vom Typ **7** sind nach unserer Methode zugänglich: Hexakis(methylthio)äthan (**9**) ist eine luftempfindliche, in Pentan außerordentlich leicht lösliche, schwer rein isolierbare Substanz, während das Cyclohexyl-derivat **10** leichter zu handhaben ist (s. exp. Teil).

B) Pyrolyse von Hexakis(arylthio)äthanen **7** und von Tetrakis(arylthio)methanen (**15**)

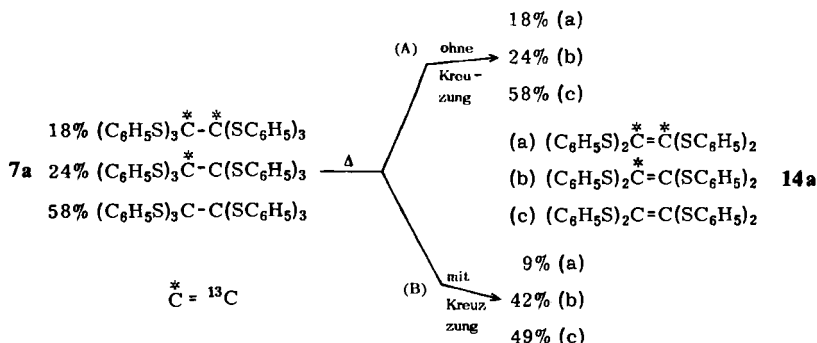
Die oben erwähnte Umkristallisation von **7a** aus Pyridin ist verlustreich; je länger man dabei erhitzt, desto mehr färbt sich die Lösung rot und desto geringer ist die Ausbeute an auskristallisierendem Produkt beim Abkühlen.

Es entsteht eine tiefrote Lösung, wenn man die heftig gerührte Suspension von fein gemahlenem **7a** in Pyridin (10 h), Chlorbenzol (1.5 h) oder Mesitylen (0.3 h) unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Aus der Lösung isoliert man in – von der Siedetemperatur des Lösungsmittels abhängigem – wechselndem Verhältnis zu über 90% vom Gewicht des eingesetzten **7a** die Verbindungen **11a**–**15a**, die durch fraktionierte Umkristallisation und Chromatographie an Silicagel voneinander getrennt und durch spektroskopischen und Schmelzpunkts-Vergleich mit authentischen Proben identifiziert wurden.

Wie im experimentellen Teil belegt, erhält man ähnliche Gemische, wenn man den Tetrathioorthokohlensäureester **15a** pyrolysiert. Zum analogen Verhalten der *p*-Methyl-, *p*-Fluor- und *p*-Chlor-substituierten Verbindungen **7** und des Methans **15f** sei ebenfalls auf den exp. Teil verwiesen.



Wie man sofort sieht, leiten sich drei der fünf Pyrolyseprodukte, nämlich **12a**, **13a** und **15a**, vom *halben* Molekül **7a** ab. Daß auch das Äthylen **14a** — zumindest bei der Pyrolyse in einem Lösungsmittel — wahrscheinlich nicht durch direkte Abspaltung von Diphenyldisulfid aus dem Äthan **7a** entsteht, konnten wir durch die — auch für ESR-Messungen notwendige — ^{13}C -Markierung der Äthan-Kohlenstoffatome von **7a** beweisen: Wir stellten aus zu 60% ^{13}C -markierter Ameisensäure und Thiophenol Trithioorthoameisensäure-triphenylester und daraus durch Metallierung zu **6** und Dimerisierung markiertes **7a** her. Diese Substanz enthielt — aufgrund



der 60% ^{13}C -Anreicherung statistisch verteilt — zu 36% doppelt-, zu 48% einfach- und zu 16% unmarkiertes Äthan; wir mischten eine Probe im Verhältnis 1:1 mit unmarkiertem **7a**, zerrieben die Mischung, die jetzt doppelt-, einfach- und unmarkiertes Äthan im Verhältnis 18:24:58 enthielt, erhitzen unter Rühren in Pyridin

unter Rückfluß, bis alles in Lösung gegangen war, und isolierten das Äthylen **14a**. Wenn es nach Weg (A) direkt aus dem Äthan entsteht, sollte das Verhältnis von einfach-, doppelt- und unmarkiertem Äthylen gleich dem im Äthan sein, tritt dagegen Mischung ein, das heißt, bildet sich auch das Äthylen **14a** aus „halben“ Äthanmolekülen, dann muß das Verhältnis nach (B) 9 : 42 : 49 sein; massenspektrometrisch gefunden wurde 8.4 : 39.1 : 52.5. Da wir in einem unabhängigen Versuch sicherstellten, daß markiertes und unmarkiertes **14a** nicht kreuzen, ist damit gezeigt, daß sich auch das Pyrolyseprodukt **14a** nach „Halbierung“ des Äthanmoleküls **7a** bildet.

C) Interpretation der Pyrolysereaktionen, Annahme der C—C-Dissoziation von **7** zu Tris(arylthio)methyl-Radikalen

Die Pyrolyseergebnisse können zwanglos erklärt werden, wenn man annimmt, daß sowohl das Äthan **7a** als auch das Methan **15a** beim Erhitzen das Radikal **16a** ergeben, welches seinerseits in Bis(phenylthio)carben (**17a**) und Thioaroxyl zerfällt. Die Methane **13a** und **15a** wären dann als Folgeprodukte von Tris(phenylthio)methyl (**16a**) aufzufassen; das Disulfid **11a** entsteht aus dem Thiophenyl-Radikal; der Dithiobenzoessäure-phenylester (**12a**) kann als Produkt einer Wolff-Umlagerung des Carbens **17a** gedeutet werden, aus dem sich auch das Äthylen **14a** bilden dürfte¹⁸⁾. (Da die Radikale vermutlich¹⁹⁾ zum Äthan rekombinieren können, schließen unsere Versuche allerdings nicht¹ aus, daß das Äthylen durch gleichzeitige Eliminierung zweier C₆H₅S-Gruppen oder stufenweise über ein Äthyl-Radikal (C₆H₅S)₃C—[•]C(SC₆H₅)₂ entsteht.)

Die beschriebenen Ergebnisse sind damit vereinbar, daß die Dimerisierungsprodukte der metallierten Trithioorthoameisensäureester **6** Äthane vom Typ **1** sind, die im Falle der Arylderivate schon wenig oberhalb 100° C—C-dissoziieren; auch Tetrakis(arylthio)methane zerfallen offensichtlich ab 150° zu Tris(arylthio)methyl-Radikalen. Beide Dissoziationsenergien dürften unter 30 kcal/mol liegen.

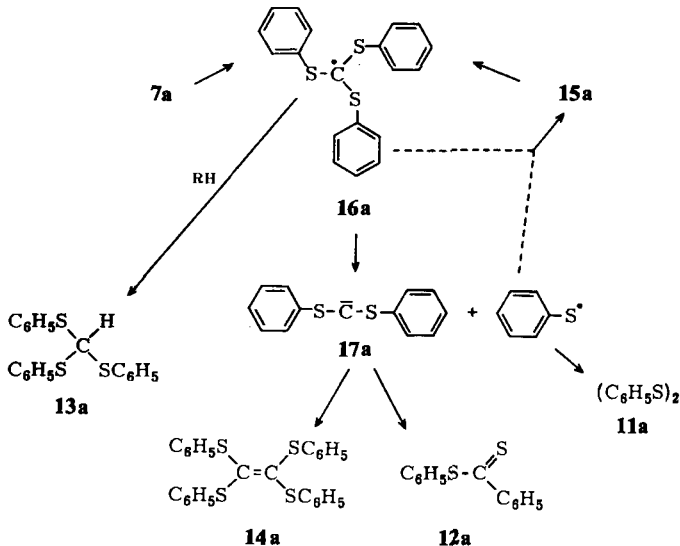
Diese Befunde stehen in scharfem Gegensatz zur hohen Dissoziationsenergie von Hexachloräthan (70 kcal) und Tetrachlormethan (71.4 kcal)⁷⁾, die beide erst oberhalb 400° in Trichlormethyl-Radikale zerfallen. Da die van der Waals-Radien von Chlor und Schwefel etwa gleich sind, muß der sterische Einfluß der Phenylgruppen in unseren Verbindungen oder eine viel bessere Stabilisierung des entstehenden Radikals hierfür verantwortlich gemacht werden. Das von Harris²⁰⁾ untersuchte Tetrakis(trifluormethylthio)methan, (CF₃S)₄C, dissoziiert ab 250°, was mit der geringeren Sperrigkeit von CF₃ (ca. 1.8 Å van der Waals-Radius) im Vergleich zu C₆H₅ (ca. 7 Å Durchmesser von *o*-H zu *o'*-H) im Einklang steht.

Genauere Werte über Dissoziationstemperaturen verschiedener Hexakis(organylthio)äthane und einen sicheren Beweis für das Auftreten von Radikalen **16a** erhielten wir aus ESR-spektroskopischen Messungen (s. nachfolgende Arbeit).

¹⁸⁾ Wanderung einer Phenylgruppe vom Schwefel zum Kohlenstoff im Radikal **16a** halten wir für weniger wahrscheinlich.

¹⁹⁾ K. Uneyama, T. Sadakage und S. Oae, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 5193.

²⁰⁾ J. F. Harris jr., J. org. Chemistry **32**, 2063 (1967).



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. U. I. Zahorszky und Herrn U. Tanger sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet, Herrn Dipl.-Chem. K.-H. Geiß für seine Hilfe bei der Darstellung von **8** und **10**.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Hexakis(arythio)äthanen (7); Hexakis(phenylthio)äthan (7a): Eine Lösung von Tris(phenylthio)methylithium (**6a**) (10 mmol in 50 ml THF/7 ml n-Hexan)¹⁵ wird bei -78° mit 1.20 g Jod (als Lösung in ca. 10 ml THF) versetzt. Aus der gerührten Lösung scheidet sich gegen Ende der Jodzugabe ein feiner Niederschlag ab. Nach 0.5 h entfernt man das Bad, läßt auf Raumtemp. kommen und gießt in einen Erlenmeyerkolben, der 150 ml Wasser, eine Spatelspitze Natriumhydrogensulfid und 75 ml Chloroform enthält. Nach Umschütteln wird durch eine G 4-Fritte abgesaugt, mit Wasser und Chloroform gewaschen und getrocknet (Ölpumpenvakuum, P_4O_{10}). Ausb. 3.10 g (91%) farbloses Pulver, das unter Zersetzung zwischen 184 und 189° schmilzt. Zur Umkristallisation rührt man 1 l reines Pyridin in einem auf 95° thermostatierten Bad und trägt soviel rohes **7a** ein (ca. 3.5 g), bis es sich nicht mehr löst. Filtrieren und möglichst langsames Abkühlen auf 0° liefert etwa 70% vom eingesetzten Rohprodukt als feinkristalline Substanz vom Zers.-P. $202-205^\circ$ (bei $1^\circ/\text{min}$ Erhitzungsgeschwindigkeit), weitere Daten siehe Tabelle.

Ebenso wurden die anderen Arylderivate **7** erhalten. Bei **6a**, **e** und **g** gibt man das Jod zur Suspension der bei -78° nicht ganz gelösten Lithiumverbindungen in 70 ml THF/7 ml Hexan. Das *tert*-butylsubstituierte **7d** ist in Chloroform schon etwas löslich, so daß man die vereinigten Waschlösungen einengen muß, um die in der Tabelle angegebene Ausb. zu erreichen.

¹³C-markiertes **7a** aus ¹³C-Ameisensäure und Thiophenol

a) *Tris(phenylthio)-[¹³C]methan* (^[13C]-**13a**): Nach vielen Vorversuchen mit unmarkierter Ameisensäure bezogen wir 0.500 g — nach den Angaben der Lieferfirma²¹⁾ — zu 60% mit ¹³C angereicherte Ameisensäure (10.9 mmol), versetzten sie mit 3.1 ml (3.32 g = 30.0 mol)

²¹⁾ Amersham-Buchler, Braunschweig.

Thiophenol, leiteten unter Rühren bei 0° für 1.5 h einen schwachen Strom von HCl-Gas ein und rührten 24 d bei Raumtemp. im gut verschlossenen Kolben. Man nahm in Chloroform/7proz. Kaliumhydroxid auf, trocknete die Chloroformphase über Kaliumcarbonat und erhielt durch Einengen ein leicht gefärbtes Öl, das in wenig Äthanol gelöst wurde. Animpfen mit **13a**^{15,16} und Kühlen auf 0° ergab 1.69 g (50%) derbe Kristalle von H-¹³C(SC₆H₅)₃, Schmp. 38.8–39.6° (Lit.¹⁶): 40.0–40.5°. – NMR (CDCl₃): s des ¹²CH-Protons und d (168 Hz) des ¹³CH-Protons bei τ = 4.52, Verhältnis 41 : 59. – Im Massenspektrum²² (direkte Probeneingabe, 16 eV) zeigt die unmarkierte Substanz Peaks für die Massen *m/e* 340 (M⁺) und 341 (M⁺ + 1) im Verhältnis von 100 : 23.7, markierte Substanz im Verh. 56.5 : 100, was einer ¹³C-Anreicherung von 60.5% entspricht. Bei 70 eV ist die Gruppe der Molekülpeaks schwach und von einem relativ intensiven (M⁺ – 1)-Peak begleitet. Intensivstes Signal des unmarkierten Moleküls bei *m/e* 231 (M⁺ – C₆H₅S), weitere intensive Spitzen bei *m/e* 153, 121 (C₆H₅SC⁺) und 109 (C₆H₅S⁺). Massen- und NMR-Spektrum bestätigen die 60proz. ¹³C-Anreicherung.

b) ¹³C-markiertes Äthan **7a**: 0.850 g ¹³C-markiertes Tris(phenylthio)methan wurden in 10 ml THF bei –78° mit Butyllithium metalliert¹⁵). Versetzen mit 0.356 g Jod führte nach kurzer Zeit zur Kristallisation des Produktes. Die Mischung wurde nach Aufwärmen in NaHSO₃-haltiges Wasser gegossen und das unlösliche **7a** abfiltriert. Ausb. 0.787 g (93%), nach Umkristallisation aus 200 ml Pyridin 0.601 g (71%), Zers.-P. 197–199°. Massenspektrum von unmarkiertem **7a** (direkter Einlaß, 200°, 70 eV): Peak höchster Masse bei *m/e* 460 [(C₆H₅S)₂C=C(SC₆H₅)₂ (**14a**), relat. Intensität 34], intensivster Peak bei 121 (C₆H₅SC, 100), mit gleicher relat. Intensität von 73 treten auf: 339 (M⁺/2), 218 (C₆H₅SSC₆H₅, **11a**) und 77 (C₆H₅), mit relat. Int. 68 erscheint: 109 (C₆H₅S); die vom **14a**-Molekül herrührende Gruppe von Peaks zeigt *m/e* 460, 461 und 462 im Verhältnis 100.0 : 31.4 : 22.1, genau wie im Massenspektrum von **14a** selbst. ¹³C-markiertes **7a** liefert ein Verhältnis von 29.4 : 95.3 : 100.0, woraus sich ein Verhältnis von un-, einfach- und doppelt-markierten Molekülen von 16.4 : 48.1 : 35.5 ergibt, berechnet bei 60% ¹³C-Anreicherung im Ausgangsprodukt (C₆H₅S)₃¹³CH 16 : 48 : 36.

1,2-Bis(methylthio)-1,1,2,2-tetrakis(phenylthio)äthan (**8**): Eine bei –100° (THF/flüss. Stickstoff-Bad) gerührte Lösung von Methylthiobis(phenylthio)methan¹⁶) (1.39 g = 5 mmol) in 30 ml THF wurde mit 5.5 mmol n-Butyllithium (1.6 M Lösung in n-Hexan) und 20 min später mit 2.9 mmol Jod (0.75 g) versetzt. Die schwach rotbraune Mischung wurde nach Aufwärmen auf Raumtemp. in Wasser/Methylenchlorid gegossen. Aus der organischen Phase isolierte man 1.30 g (94%) farblose Kristalle, die durch Lösen in wenig 30° warmem THF, Versetzen mit Pentan und Abkühlen umkristallisiert wurden. Daten s. Tabelle.

Hexakis(methylthio)äthan (**9**): Man gab zu der bei –78° gerührten Lösung von 1.270 g Jod (5 mmol J₂) in 30 ml THF eine ebenfalls –78°-kalte Lösung von 10.0 mmol Tris(methylthio)methylithium¹⁶) in 60 ml desselben Lösungsmittels. Bei Zugabe des letzten Tropfens verschwand die Jodfarbe schlagartig. Die resultierende zitronengelbe Lösung wurde in 70 ml Pentan/150 ml 7proz. Kaliumhydroxid gegossen. Der Rückstand der Pentanphase, 1.67 g eines fast farblosen Öls, wurde zur Chromatographie auf eine 30 cm lange, wassergekühlte Säule von 20 g Silicagel in Pentan gegeben. Folgende Verbindungen wurden nacheinander eluiert (dünnschichtchromatographisch verfolgt und mit authentischen Proben identifiziert): Dimethyldisulfid (25 mg, mit den ersten 50 ml Pentaneluat), Tetrakis(methylthio)methan (450 mg, mit 250 ml Pentan; Schmp. und Misch-Schmp. mit authentischer Probe¹⁶): 64.8–65.5°), Tris(methylthio)methan¹⁶) (120 mg, mit 150 ml Pentan), Tetrakis-

²²) Aufgenommen mit dem Massenspektrometer Varian MAT CH5.

Tabelle. Ausbeuten, Analysen und spektroskopische Daten der Hexakis(organylthio)äthane 7—10

Name und Formelnummer	Ausb. [%] ^{a)} Zers.-Punkt (Lösungsmittel zur Umkristallisation)	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse C H S	IR-Spekttrum ^{b)} in KBr [cm ⁻¹]
Hexakis(phenyl- thio)äthan (7a)	91 201—205° (Pyridin)	C ₃₈ H ₃₀ S ₆ (679.1)	Ber. 67.22 4.45 Gef. 67.62 4.41	3050, 1468, 1435, 1303, 1170, 1063, 1020, 918, 750, 707, 686
Hexakis(<i>p</i> -tolylthio)- äthan (7b)	91 193—197° (Toluol)	C ₄₄ H ₄₂ S ₆ (767.2)	Ber. 69.24 5.55 25.21 Gef. 69.61 5.64 24.82	3050, 3015, 2915, 2860, 1590, 1485, 1175, 1016, 808
Hexakis(<i>o</i> -tolylthio)- äthan (7c)	88 165—173°	C ₄₄ H ₄₂ S ₆ (767.2)	Ber. 69.24 5.55 25.21 Gef. 69.03 5.70 25.20	3100, 3050, 2960, 1585, 1465, 1450, 1380, 1275, 1200, 1160, 1125, 1055, 1045, 1030, 950, 860, 755, 715, 680, 460, 440, 430, 300
Hexakis(<i>p</i> - <i>tert</i> -butylphenyl- thio)äthan (7d)	98 219—221° (Toluol)	C ₆₂ H ₇₈ S ₆ (1015.6)	Ber. 73.31 7.74 18.94 Gef. 72.86 7.69 19.20	3050, 3020, 2900, 2865, 1587, 1483, 1453, 1390, 1358, 1265, 1115, 1082, 1012, 830, 730 (in CHCl ₃ : 2960, 2900, 2865, 1483, 1455, 1393, 1360, 1265, 1114, 1010)
Hexakis(<i>p</i> -methoxyphenyl- thio)äthan (7e)	90 184—185° (CHCl ₃)	C ₄₄ H ₄₂ O ₆ S ₆ (859.17)	Ber. 61.50 4.93 22.39 Gef. 61.38 4.75 22.34 Ber. O 11.17 Gef. O 11.34	3060, 2995, 2960, 2940, 2900, 1590, 1565, 1490, 1460, 1440, 1295, 1285, 1240, 1170, 1100, 1090, 1030, 830, 810, 800, 530, 490, 350

Hexakis(<i>p</i> -fluorphenylthio)äthan (7f)	90 203—209°	$C_{38}H_{24}F_6S_6$ (787.0)	1580, 1480, 1210, 1150, 830, 810
Hexakis(<i>p</i> -chlorphenylthio)äthan (7g)	93 171—181°	$C_{38}H_{24}Cl_6S_6$ (885.8)	1565, 1468, 1383, 1088, 1010, 819, 745
Hexakis(2-naphthylthio)äthan (7h)	70 193—196°	$C_{62}H_{42}S_6$ (979.4)	3050, 1575, 1490, 1350, 1330, 1260, 1150, 1125, 1010, 955, 940, 900, 850, 810, 740, 625
1,2-Bis(methylthio)-1,1,2,2-tetrakis(phenylthio)äthan (8) ^{b)}	94 139—142° (THF/Pentan)	$C_{28}H_{18}S_6$ (554.9)	3020, 2970, 2840, 1575, 1565, 1470, 1435, 1410, 1300, 1170, 1065, 1020, 950, 920, 850, 755, 750, 730, 705, 690, 670, 610, 495, 420, 410
Hexakis(methylthio)äthan (9) ^{b)}	50 125.0—125.5° (Pentan) (schmilzt ohne Zers.)	$C_8H_{18}S_6$ (306.6)	3000, 2900, 1410, 1300, 950, 745, 715, 680, 630 (in CCl_4 : 2985, 2920, 2850, 2820, 1430, 1413, 1310, 960, 840, 720, 700, 680)
Hexakis(cyclohexylthio)äthan (10) ^{b)}	68 151—152.5° (CCl_4 /Pentan)	$C_{38}H_{66}S_6$ (715.3)	2920, 2850, 1450, 1445, 1340, 1335, 1290, 1255, 1200, 1025, 995, 885, 850, 810, 760, 740, 710, 700, 620

a) Die Ausbeuten gelten für die Rohprodukte. Wenn kein Lösungsmittel angegeben ist, konnte die Substanz nicht umkristallisiert werden.

b) NMR-Spektrum von **8** (in $CDCl_3$): $\tau = 2.65$ (m der arom. Protonen) und 7.87 (s von SCH_3)

von **9** (in CCl_4): $\tau = 7.63$ (s)

von **10** (in $CDCl_3$): $\tau = 6.7$ (breites s, 6H), 7.8 (breites s, 12H) und 48H-Multiplett zwischen 8.0 und 9.0.

(methylthio)äthylen (250 mg, mit 1000 ml Pentan; Schmp. und Misch-Schmp. mit authentischer¹⁶⁾ Probe: 60.5–61.5°) und **9** (700 mg, 50%, mit 200 ml Pentan/2% Äther, Schmp. 111–118°). **9** wurde zur weiteren Reinigung aus Pentan umkristallisiert und bei 90–100°/0.5 Torr sublimiert. Daten siehe Tabelle. **9** ist feuchtigkeitsempfindlich und beginnt an der Luft bald nach Methanthiol zu stinken.

Bei der Zugabe von Jod zur Lithiumverbindung, also umgekehrt als oben beschrieben, ist die Ausbeute an **9** geringer.

Hexakis(cyclohexylthio)äthan (10): Eine Lösung von 1.962 g (5.5 mmol) Tris(cyclohexylthio)methan¹⁶⁾ in 50 ml THF wurde bei –78° mit 5.5 mmol Butyllithium versetzt. Nach 2.2 h wurde auf –105° gekühlt und mit 4.6 ml einer 0.53 M Jodlösung (2.44 mmol J₂) bis zur bleibenden Rotbraunfärbung vereinigt. Nach 2 h bei –105° und 10 h bei –78° goß man in Pentan/Wasser, wobei sich das feste Produkt auf der Phasengrenze absetzte. Ablassen der wäßr. Phase, Waschen mit verd. NaHSO₃-Lösung, Abfiltrieren und Trocknen lieferte 1.24 g (63%) **10**; durch Einengen der Pentanlösung konnten weitere 100 mg gewonnen werden. Umkristallisation gelang durch Lösen in wenig Tetrachlorkohlenstoff bei +30°, Filtrieren und Ausfällen mit Pentan unter Kühlen bis auf –30°. Daten siehe Tabelle.

Pyrolysen der Hexakis(arylthio)äthane 7a, b, f und g

a) *Diphenyldisulfid (11a) und Tetrakis(phenylthio)äthylen (14a) aus 7a durch Erhitzen im Vakuumsublimator*: 3.95 g (5.70 mmol) rohes **7a** wurden in einem Sublimator bei 0.05 Torr erhitzt. Ab 170° sublimierte ein Feststoff an den Kühlfinger, nach 5 h bei 175–180° wurden sublimiertes Material und Rückstand vereinigt und gemeinsam mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung hinterließ beim Eindampfen 1.25 g (100%) eines Feststoffes, der durch Vergleich des Schmelzpunktes (58–59°) und der IR-Spektren mit einer authentischen Probe²³⁾ als **11a** identifiziert wurde. Ebenso wurde gezeigt, daß die durch Umkristallisation des pentanunlöslichen Anteils zu 84.1% (2.42 g) isolierte Substanz vom Schmp. 152.0–154.5° **14a**¹⁵⁾ war.

14a bildet sich auch fast ausschließlich, wenn man in einer Ampulle ohne Lösungsmittel pyrolysiert, die anderen nach b) isolierten Verbindungen – außer Disulfid – entstehen dabei in geringerer Menge.

b) *Diphenyldisulfid (11a), Dithiobenzoesäure-phenylester (12a), Tris(phenylthio)methan (13a), Tetrakis(phenylthio)äthylen (14a) und Tetrakis(phenylthio)methan (15a) durch Pyrolyse von 7a in Mesitylen*: Eine aus Pyridin umkristallisierte Probe von 3.74 g **7a** wurde in Mesitylen durch heftiges Rühren suspendiert. Man erhitzte 1 h unter Rückfluß, wobei eine tiefrote Lösung entstand. Das Mesitylen wurde bei 60°/1 Torr im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit Pentan digeriert, wobei 1.67 g eines kristallinen Gemisches verblieben, das aus Cyclohexan/Pentan umkristallisiert wurde. Pentanlösung und Mutterlauge wurden vereinigt und eingedampft, wodurch eine rote ölige Fraktion erhalten wurde.

Kristalline Fraktion: Diese Probe enthielt feine Nadeln und derbe Prismen, die sich sauber trennen ließen, wenn man das Gemenge auf ein Stück Löschpapier gab und die Prismen durch Schräghalten und leichtes Klopfen herunterrollen ließ; alle anderen Methoden wie fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie führten nicht zu reinen Proben der beiden sehr ähnlichen Verbindungen: Schmp. (Nadeln) 152.5–153.6°, Schmp. (Prismen) 157.9–159.0°, Misch-Schmp. 130–150°. Die Nadeln (0.92 g) erwiesen sich durch IR- und Schmp.-Vergleich als **14a**¹⁵⁾, die Prismen (0.64 g) als **15a**¹⁵⁾. Wir hielten die Substanzen ursprünglich für Isomere und gaben für **15a** eine falsche Struktur an^{9a)}, da es im Massenspektrum (direkte Proben-

²³⁾ W. Authenrieth und A. Geyer, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 4256 (1908).

eingabe bei 20 eV und 180°) als höchsten Massenpeak den von **14a**, nämlich m/e 460, zeigte, offensichtlich durch Pyrolyse im Massenspektrometer (intensivster Peak bei m/e 339 von $M-C_6H_5S$; s. a. Pyrolyse von **15a**).

Ölige Fraktion: Chromatographie mit n-Hexan an 40 g Silicagel lieferte nacheinander folgende kristalline Substanzen: **11a** (357 mg, Schmp. 59.2–59.8°); **12a** [408 mg, Schmp. 59.5–60.5°, feine verfilzte, ziegelrote Nadeln aus Methanol; eine Vergleichsprobe wurde nach *Eilingsfeld* und Mitarbb.²⁴⁾ hergestellt und erwies sich als in jeder Beziehung identisch: NMR in CCl_4 : nur arom. Protonen, IR in CCl_4 (Lit.²⁵⁾): 3080, 3060, 3020, 1483, 1440, 1225, 1178, 1104, 1076, 1045, 1020, 997, 860, 705, 682, 641 cm^{-1} , UV in (n-Hexan): λ_{max} 525 nm ($\epsilon = 96$), 295.5 (14780), 253 (6450), Schultern 330 und 229]; **13a** (813 mg, nach Schmp., Misch-Schmp., IR- und NMR-Spektrum identisch mit Vergleichsprobe¹⁶⁾); **304** mg eines Gemisches aus **14a** und **15a**. Damit wurden von den eingesetzten 3.74 g **7a** insgesamt 3.45 g (>90%) Produkte isoliert und identifiziert.

Weder **13a** noch **14a** ergaben beim Erhitzen auf 260° (Schmelze) eines der anderen Produkte.

c) **Tetrakis(p-tolylthio)äthylen (14b) aus 7b:** 532.6 mg **7b** wurden in der Ampulle 35 min auf 210° erhitzt. Umkristallisation des roten Pyrolysates aus Benzol ergab 158 mg (44%) **14b** vom Schmp. und Misch-Schmp. mit authentischer Probe¹⁶⁾ 200.1–200.9°.

d) **Tetrakis(p-fluorphenylthio)äthylen (14f) aus 7f:** Aus 431.4 mg **7f** erhielten wir wie vorstehend 166.4 mg (56%) **14f**, Schmp. 137.2–138.6° (aus Cyclohexan), Misch-Schmp. mit authentischer Probe¹⁶⁾ 138.0–139.6°.

e) **Tetrakis(p-chlorphenylthio)äthylen (14g) und p-Chlordithiobenzoesäure-p-chlorphenylester (12g) aus 7g:** Nach Erhitzen von 291.2 mg **7g** in 3 ml Tripen auf 190° (5 min) wurde die entstandene rote Lösung abgekühlt, wobei sich Kristalle ausschieden, die abgesaugt, mit wenig Tripen und Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 139.2 mg (71%) **14g** vom Schmp. 205.8–208.8° (Misch-Schmp. mit Vergleichsprobe¹⁶⁾ 204.9–207.3°).

Zur Isolierung von **12g** wurden 889.6 mg (1 mmol) **7g** in 10 ml Mesitylen 18 min unter Rückfluß erhitzt. Das Äthan ging in Lösung, das Lösungsmittel wurde abrotiert, der Rückstand mit Pentan extrahiert, wobei 515.7 mg Kristalle ungelöst blieben. Die tiefrote Pentanlösung wurde konzentriert und auf eine Säule von 8 g Silicagel gegeben. Beim Eluieren mit n-Hexan konnte eine rote Zone leicht abgetrennt werden. Ausb. an **12g** 38.5 mg (6.3%), Schmp. 97.0–99.8°, nach Umkristallisation aus Methanol violettrote Prismen vom Schmp. 101.8–102.4°. — IR (CCl_4): 1580, 1570, 1488, 1482, 1396, 1386, 1230, 1173, 1090, 1077, 1050, 1009, 860 cm^{-1} . — UV (n-Hexan): λ_{max} 530 nm ($\epsilon = 119$), 307 (22050), 255.5 (8100), 226 (27050).

$C_{13}H_8Cl_2S_2$ (299.2) Ber. C 52.18 H 2.70

Gef. C 51.42 H 2.71 Mol.-Masse 280 (osmometr. in $CHCl_3$)

Pyrolyse der Tetrakis(arylthio)methane **15a** und **g**

a) **14a** durch Erhitzen von **15a** in der Ampulle: 436.7 mg **15a** wurden 45 min auf 230° erhitzt. Man nahm in Benzol auf und entfernte das gebildete Thiophenol (Geruch!) durch Schütteln mit Kaliumhydroxid. Der Rückstand der Benzollösung wurde in siedendem Cyclohexan gelöst, nach Abkühlen gab man zur Vervollständigung der Kristallisation Pentan zu. Ausb. an **14a** 34 mg (15%), Schmp. 149–150°, IR-Spektrum mit dem einer authentischen Probe übereinstimmend.

²⁴⁾ H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. **96**, 2671 (1963).

²⁵⁾ R. Mayer und S. Scheithauer, J. prakt. Chem. [4] **21**, 214 (1963).

b) *p,p'*-Dichlordiphenyldisulfid (11g) und Tetrakis(*p*-chlorphenylthio)äthylen (14g) aus 15g: Wie unter a) beschrieben, erhielten wir aus 511 mg 15g nach 15 min bei 210° pentanunlösliche Kristalle von 14g. Die Pentanlösung wurde an Silicagel chromatographiert. Als erste Fraktion eluierte man 286 mg Disulfid vom Schmp. und Misch-Schmp. mit authentischer Probe²⁶ 70–71°. Nach dem Disulfid verließ eine rote Zone die Säule [7.9 mg, 3% 12g, s. unter c)].

c) *p*-Chlordithiobenzoessäure-*p*-chlorphenylester (12g) durch Erhitzen von 15g in Mesitylen: Eine Lösung von 15g (1.183 g) in Mesitylen wurde unter Schutzgas 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Man engte die dunkelrote Lösung ein und gab den Pentanextrakt des Rückstandes auf eine Kieselgelsäule (8 g, in Hexan). Die rote Zone ergab 59.1 mg purpurrote Kristalle von 12g (Ausb. 10%) vom Schmp. 101.6–102.6°, in jeder Beziehung identisch mit der aus dem Äthan 7g erhaltenen Probe.

Kreuzungsversuch und Kontrolleexperimente mit ¹³C-markiertem 7a

a) *Gemeinsame Pyrolyse von markiertem und unmarkiertem 7a*: 100.2 mg markiertes (s.o.) und 99.9 mg unmarkiertes Äthan 7a wurden im Achatmörser fein zerrieben und durch Rühren in Pyridin (5 ml) suspendiert. Nach 10 h Erhitzen unter Rückfluß isolierten wir, wie oben beschrieben, das Äthylen 14a, in dessen Massenspektrum (direkter Einlaß, 130°, 15 eV) die Peaks bei *m/e* 460, 461 und 462 sich wie 100.0 : 74.5 : 16.0 verhielten; unmarkiertes 4a zeigt ein Verhältnis von 100.0 : 31.4 : 22.1. Daraus errechnet sich für die aus dem Kreuzungsversuch isolierte Probe von 14a ein Verhältnis von doppelt-, einfach- und unmarkierten Äthylenmolekülen von 8.4 : 39.1 : 52.5. Es resultiert also, wie im allgemeinen Teil (S. 3896) ausgeführt, eine statistische Verteilung der (C₆H₅S)₃C-Einheiten von 7a auf die C-Atome von 14a. Um dieses Ergebnis zu sichern, mußte gezeigt werden, daß weder im Massenspektrometer noch beim Erhitzen in Lösung die Äthylen-C-Atome von 14a vertauscht werden.

b) *Unabhängige Herstellung und Massenspektrum von ¹³C-markiertem 14a*: Aus 340 mg (1 mmol) zu 60% ¹³C-markiertem 13a wurden, wie für die unmarkierte Verbindung beschrieben^{15,16}, 203 mg (87%) 14a hergestellt. Im Massenspektrum ist das Verhältnis der Massen 460, 461 und 462 genau wie im Massenspektrum von markiertem 7a (s. S. 3899), nämlich 29.3 : 95.2 : 100.0.

c) *Massenspektrum einer erhitzten und einer nicht erhitzten, „verdünnten“ Probe von 14a*: 94.0 mg unmarkiertes und 94.1 mg markiertes 14a wurden zusammen in Toluol bei Raumtemp. gelöst. Zugabe von Pentan führte zur Kristallisation von 14a, das für die Massen 460, 461 und 462 das Verhältnis 100 : 73 : 67 zeigte, entsprechend einem Verhältnis von un-, einfach- und doppelt-markiertem 14a von 60.6 : 25.5 : 13.7, also keine „Kreuzung“ (s. S. 3896).

Das „verdünnte“ Äthylen wurde mit Cyclohexan unter Argon in einer Ampulle eingeschmolzen. Die Ampulle wurde im Bombenrohr 10 h auf 265° erhitzt. Das quantitativ zurückgewonnene Äthylen zeigte ein unverändertes Massenspektrum.

²⁶ R. Otto, Liebigs Ann. Chem. 143, 100 (1867).