

Über Chalkogenolate, LXIX¹⁾

Darstellung und Struktur des 3,4,5-Tris(methylthio)-1,2-dithiolium-jodids — $[(\text{H}_3\text{CS})_3\text{C}_3\text{S}_2]^+ \text{J}^-$

Gertrud Kiel*, Ulrich Reuter und Gerhard Gattow

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz,
D-6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

Eingegangen am 12. März 1974

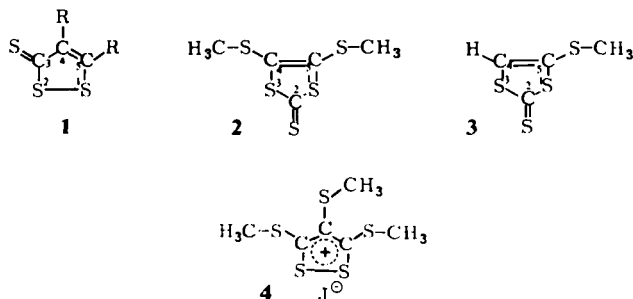
Darstellung und Eigenschaften von $[(\text{H}_3\text{CS})_3\text{C}_3\text{S}_2]^+ \text{J}^-$ (**4**) werden beschrieben. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt eindeutige Hinweise auf Ladungswechselwirkungen zwischen den Ringschwefelatomen und dem Jod. J–S-Bindungslängen: 3.442 und 3.394 Å.

On Chalcogenolates, LXIX¹⁾

Preparation and Crystal Structure of 3,4,5-Tris(methylthio)-1,2-dithiolium Iodide, $[(\text{H}_3\text{CS})_3\text{C}_3\text{S}_2]^+ \text{I}^-$

The preparation and properties of $[(\text{H}_3\text{CS})_3\text{C}_3\text{S}_2]^+ \text{I}^-$ (**4**) are described. The existence of charge transfer relations between ring-sulfur and iodine is verified by X-ray structure analysis. J–S distances are 3.442 and 3.394 Å.

$[(\text{H}_3\text{CS})_3\text{C}_3\text{S}_2]^+ \text{J}^-$ (**4**) ist ein neuer Vertreter der pseudoaromatischen Heterocyklen **1**²⁾.



Eine zusammenfassende Übersicht über die Chemie der Verbindungsklasse **1** gibt Landis³⁾. Er berichtet u. a. über die Möglichkeit der Bildung von Additionsverbindungen mit Methyljodid. Allerdings ist die Frage der Bindungsverhältnisse in diesen

¹⁾ LXVIII. Mitteil.: G. Gattow und C. W. Voigt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

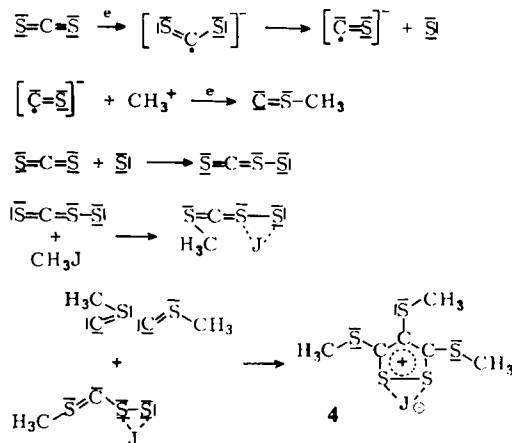
²⁾ In der deutschsprachigen Literatur bezeichnet man Verbindungen dieser Klasse mit dem Trivialnamen Trithione, seltener als 1,2-Dithia-4-cyclopenten-3-thione. Nach den IUPAC-Nomenklaturregeln sind die Verbindungen **1** als 3H-1,2-Dithiol-3-thione zu bezeichnen.

³⁾ Ph. S. Landis, Chem. Rev. 65, 237 (1965).

Addukten bisher nur unbefriedigend diskutiert worden^{4,5)}. Die Röntgenstrukturanalyse eines symmetrisch gebauten Trithionadduktes schien uns einen Weg zur Lösung dieser Kernfrage zu eröffnen.

Die von Fetkenheuer et al.⁶⁾ angegebene Umsetzung von Natriumamalgam mit Schwefelkohlenstoff und anschließende Veresterung führt zur Bildung der Isotrithione 2 und 3⁷⁾. Ersetzt man das Amalgam durch HMPT-Natrium, THF-Naphthalin, flüssigen Ammoniak-Natrium oder den elektrischen Strom, so erhält man in jedem Fall das Isotrithion 2. Diese Beobachtung veranlaßte uns, nach einer Variante zu suchen, die die Bildung einer S—S-Anordnung im Ring begünstigt.

Die Umsetzung von CS₂ mit CH₃J in HMPT-Natrium lieferte das gewünschte symmetrisch gebaute rotbraune Trithionjodaddukt 4. Die Synthese könnte nach folgenden Teilreaktionen ablaufen.



Diese Formulierung gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, daß bei frühzeitiger Zugabe von Methyljodid zum Reaktionsgemisch eine Stabilisierung der zum Aufbau von 4 benötigten S—S-Bindung möglich wird.

Röntgenstrukturbestimmung

Der vermessene Kristall hatte die Form eines länglichen Diskus mit einem Volumen von etwa 10⁻³ mm³. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit wurde er in eine Glaskapillare eingeschmolzen.

Die Beugungsdaten wurden mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius) unter Verwendung von Mo-Strahlung (Graphitmonochromator, λ_{α1} = 0.70926 Å) im ω 2θ-scan (θ_{max} = 24°) gesammelt, bei einer maximalen Zählzeit von 3 min. Von 1151 gemessenen unabhängigen Reflexen hatten 307 Reflexe eine Intensität ≤ 2σ und

⁴⁾ A. Grandin, Cl. Bouillon und J. Vialle, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 4555.

⁵⁾ Cl. Bouillon und J. Vialle, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 4560.

⁶⁾ W. Fetkenheuer, H. Fetkenheuer und H. Lecus, Chem. Ber. **60**, 2528 (1927).

⁷⁾ Fetkenheuer et al.⁶⁾ nahmen irrtümlich an, konformere Tetrathiooxalate hergestellt zu haben. Vgl. H. Hoppe, Dissertation, Univ. Marburg/Lahn 1973, und U. Reuter, Dissertation, Univ. Mainz 1974.

wurden als unbeobachtet eingestuft. Zwei Standardreflexe mit je 58 Messungen dienten zur Kontrolle und Standardisierung der Messdaten. Die Daten wurden der üblichen Reduktion unterworfen, jedoch ohne Extinktions- und Absorptionskorrekturen. Streufaktoren nach *H. P. Hanson et al.*⁸⁾

Eine ungefähre Bestimmung der Atomparameter wurde durchgeführt im Rechenzentrum der Universität Mainz (CDC 3300). Die Verfeinerung der Struktur erfolgte im Rechenzentrum der Universität Freiburg (Univac 1106/X-Ray-System, Version Juli 1970).

Tab. 1. Lageparameter und Temperaturfaktoren von 4 (U_{ij} multipliziert mit 10^2)

PARAMETER	nach Cyclus 1	Änderung	nach Cyclus 2	Fehler	Änderung Fehler
ATOM J					
X	.09936	.0000028	.09937	.0000714	.0389
Y	.20523	-.0000079	.20522	.0001631	.0482
Z	.11798	.0000744	.11806	.0003379	.2202
U11	3.50202	.1371429	3.63916	.0736083	1.8631
U22	5.70471	.1368868	5.84159	.0945152	1.4483
U33	4.80338	.1394548	4.94283	.0878349	1.5877
U12	-.73366	-.0258206	-.75948	.0793236	.3255
U13	1.09889	.0670588	1.16595	.0894698	.7495
U23	-1.07390	-.1035599	-1.17746	.1003860	1.0316
ATOM S₁					
X	.44409	.0000289	.44411	.0002441	.1185
Y	.36091	.0000640	.36098	.0005524	.1158
Z	.79989	-.0000870	.79981	.0011309	.0769
U11	2.03611	.1192122	2.15533	.2726331	4373
U22	3.43619	.0186772	3.45387	.3157914	.0591
U33	3.75635	.1506549	3.90701	.3441987	4377
U12	-.25891	.0072787	-.25163	.2346396	.0310
U13	.13060	-.0062637	.12434	.2588234	.0242
U23	.02239	-.0097251	.01267	.2897941	.0336
ATOM S₂					
X	.46953	.0000070	.46954	.0002266	.0310
Y	.22866	-.0000799	.22858	.0005505	.1451
Z	.54622	-.0001491	.54607	.0010655	.1399
U11	2.09703	.0536942	2.15072	.2481694	.2164
U22	3.70924	.0819246	3.79116	.3321842	.2466
U33	3.49019	.0174398	3.50763	.3581236	.0487
U12	-.14507	.0048107	-.14026	.2411231	.0200
U13	-.20284	-.0136796	-.21652	.2432028	.0562
U23	-.33103	-.0116567	-.34268	.2889247	.0403
ATOM S₃					
X	.31347	-.0000168	.31346	.0002463	.0684
Y	.45011	-.0000689	.45004	.0005545	.1243
Z	.88836	.0000709	.88844	.0015927	.0445
U11	2.93598	.1107058	3.04609	.2867067	.3840
U22	3.95068	.0948913	4.04557	.3154228	.3008
U33	5.37421	.0334456	5.40766	.3952321	.0846
U12	.48430	-.0568465	.42746	.2506584	.2268
U13	.79620	.0560035	.85220	.3641252	.1538
U23	-.32965	-.0692133	-.39887	.3863789	.1791
ATOM S₄					
X	.27032	-.0000130	.27030	.0002362	.0549
Y	.25709	.0000565	.25715	.0005393	.1048
Z	.44049	.0002291	.44071	.0012556	.1824
U11	1.99564	.2193026	2.21494	.2534976	.8651
U22	4.06770	-.0321554	4.03554	.3407558	.0944
U33	5.39150	.0916686	5.48317	.4075930	.2249
U12	-.06920	.0158866	-.05331	.2301201	.0690
U13	-.43320	.0308638	-.40234	.2797130	.1103
U23	.12946	.0920976	.22156	.3212107	.2867
ATOM S₅					
X	.38295	.0000106	.38296	.0002452	.0432
Y	.10205	-.0000692	.10198	.0005432	.1274
Z	.18800	.0000273	.18802	.0011783	.0232
U11	2.97614	.0208461	2.99698	.3236200	.0644
U22	3.34614	.0801895	3.42633	.2985570	.2686
U33	3.90051	.1340223	4.03453	.3475739	.3856
U12	-.32925	.0307321	-.29852	.2428836	.1265
U13	-.19042	-.0770181	-.26744	.2673665	.2881
U23	-.57948	.0126585	-.56682	.2840552	.0446

⁸⁾ *H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr.* **17**, 1040 (1964).

Tab.1. (Fortsetzung)

PARAMETER	nach Cyclus 1	Änderung	nach Cyclus 2	Fehler	Änderung Fehler
ATOM C₁					
X	.39645	-.0001204	.39633	.0009361	.1286
Y	.20513	-.0000372	.20509	.0017603	.0211
Z	.42186	.0002182	.42208	.0039635	.0551
U11	3.42636	.0440479	3.47040	.9972252	.0442
U22	1.59644	.1386153	1.73505	.8246195	.1681
U33	4.31236	.1885282	4.50089	1.2416611	.1518
U12	-.82184	-.1971576	-1.01900	.9788530	.2014
U13	-.59320	-.1576208	-.75082	1.1762312	.1340
U23	1.08063	-.0717910	1.00884	1.1100869	.0647
ATOM C₂					
X	.34902	.0000234	.34904	.0007840	.0298
Y	.27298	.0000713	.27306	.0018947	.0376
Z	.54480	.0007292	.54553	.0038854	.1877
U11	1.38839	.1634310	1.55182	.8931468	.1830
U22	2.80540	.1856769	2.99107	1.1894883	.1561
U33	3.51600	.0821518	3.59815	1.2983756	.0633
U12	-.86430	.3580910	-.50621	.8684612	.4123
U13	.58057	.1319711	.71254	.9138963	.1444
U23	1.45686	-.0044967	1.45237	1.1403071	.0039
ATOM C₃					
X	.36608	.0000850	.36617	.0008668	.0981
Y	.35820	-.0002083	.35799	.0020659	.1008
Z	.71348	.0019402	.71542	.0040223	.4824
U11	.94938	-.0646445	.88473	.9261659	.0698
U22	4.12550	.4010428	4.52655	1.2590983	.3185
U33	2.80852	.3093088	3.11783	1.1771611	.2628
U12	-.12491	-.0772422	-.20215	.9050177	.0853
U13	-1.54653	-.0096962	-1.55623	.9045266	.0107
U23	.64939	-.0323433	.61705	1.1414904	.0283
ATOM C₄					
X	.46080	-.0000999	.46070	.0008850	.1129
Y	.03473	.0003356	.03561	.0021454	.4123
Z	.12305	.0004656	.12352	.0056526	.0824
U11	2.24955	.4561687	2.70571	1.0792472	.4227
U22	4.98950	.2378713	5.22737	1.3728496	.1733
U33	6.40400	.4667417	6.87074	1.6918177	.2759
U12	1.77716	-.1464017	1.63076	.9964671	.1469
U13	.20571	-.4489593	-.24325	1.4064738	.3192
U23	-2.68402	-.0607750	-2.74480	1.6715927	.0364
ATOM C₅					
X	.24655	-.0000751	.24648	.0011939	.0629
Y	.13822	-.0013825	.13684	.0024246	.5702
Z	.66757	.0002016	.66777	.0046502	.0433
U11	6.21447	.2783511	6.49282	1.5604489	.1784
U22	6.33974	.2162585	6.55600	1.6373334	.1321
U33	3.73587	.4157748	4.15165	1.5729770	.2643
U12	-2.88605	-.2622528	-3.14831	1.3378913	.1960
U13	1.42024	-.1205858	1.29966	1.3328189	.0905
U23	3.37781	-1.1882572	2.18955	1.4428274	.8236
ATOM C₆					
X	.13835	.0004187	.13876	.0011074	.3781
Y	.46483	-.0000124	.46482	.0019480	.0064
Z	.61051	.0005535	.61107	.0050441	.1097
U11	6.94650	-.0375527	6.90895	1.5395049	.0244
U22	3.16698	.6143507	3.78133	1.1952327	.5140
U33	3.18545	.2268937	3.41235	1.3107072	.1731
U12	-.26571	-.3746888	-.63840	1.1593835	.3232
U13	2.01122	.2221516	2.23337	1.4460974	.1536
U23	-1.98934	.3697403	-1.61960	1.3261600	.2788

4 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1-D_2^4$ (Nr. 19) mit den Gitterkonstanten⁹⁾ $a = 21.521$, $b = 10.574$, $c = 5.344$ Å, für die sich σ -Werte von 0.018, 0.012 bzw. 0.005 berechneten. $d = 1.970$ [g/ml] (Schwebemethode), $Z = 4$, $d_R = 2.012$ [g/ml]. Die Atome des Moleküls besetzen vierzählige Punktlagen.

Die Position des Jodatoms ließ sich ohne Schwierigkeiten der *Patterson*-Synthese entnehmen, nachfolgende *Fourier*-Synthesen ließen die Positionen der übrigen Atome erkennen.

⁹⁾ Gitterdimensionen aus Pulveraufnahmen, Verfeinerung mit 10 Cyclen. Für die Bestimmung danken wir Herrn Dr. W. Litke, Univ. Freiburg.

Die isotrope Verfeinerung führte in drei Cyclen zu einem R -Wert von 0.09. Nach zwei anisotropen Cyclen (Full Matrix-Methode) blieb der R -Wert bei 0.049 unverändert.

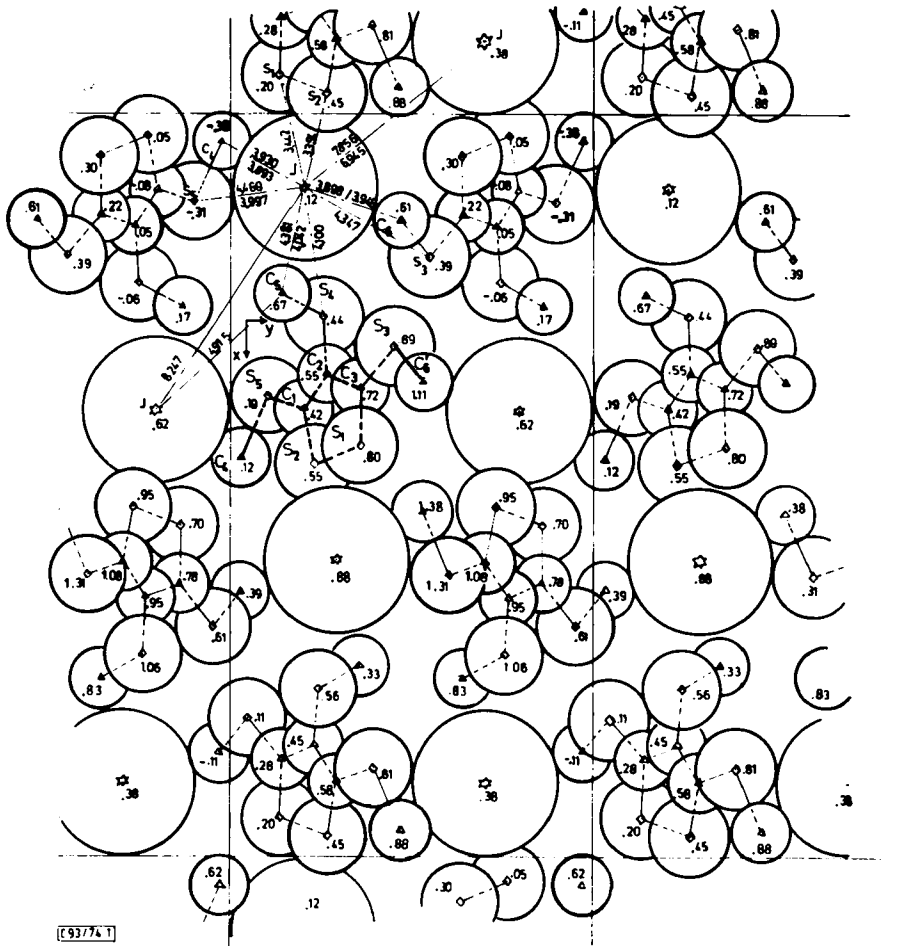


Abb. 1. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle, projiziert parallel z auf die xy -Ebene. Die Zahlen an den Atomen geben den Parameter in z -Richtung an. Fettgestrichelt ist das Molekül mit der Position der Parameter in Tab. 1. Gestrichelt eingezeichnet sind die kürzesten interatomaren Abstände. Hier geben die Zahlen die Abstände in Å nach oben bzw. unten in z -Richtung an

Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese gab keine Hinweise auf die Lage der Wasserstoffatome. Auf eine Berechnung der Positionen wurde verzichtet.

Die berechneten Lage- und Temperaturparameter sind in Tab. I wiedergegeben^{10,11)}.

¹⁰⁾ Zusammenhang zwischen β_{ij} und U_{ij} : $\beta_{ij} = 2(\pi^2 \cdot U_{ij}) \cdot GK_i^2 \cdot GK_j^2$, vgl. auch *D. W. J. Cruickshank*, *Acta Crystallogr.* **9**, 747 (1956). $GK =$ Gitterkonstante.

¹¹⁾ Listen der Strukturformeln können bei den Autoren angefordert werden.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Abb. 1 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle, projiziert parallel z auf die xy -Ebene. In Abb. 2 ist deutlich zu erkennen, daß die Ringe völlig eben gebaut sind. Für die Moleküle lassen sich „least squares“-Ebenen berechnen¹²⁾, von denen die beteiligten Atome Abweichungen zwischen 0.003 und 0.02 Å besitzen. Das Atom C₅ nimmt im Abstand von 1.826 Å von der Molekülebene eine symmetrische Stellung zwischen den Atomen S₁, S₂, S₃ und S₅ ein (vgl. Tab. 3)¹³⁾.

Tab. 2. Intramolekulare Abstände und Winkel in 4

Atome	Abstand [Å]	Fehler [σ]	Abstand ¹⁸⁾ [Å]	Atome	Winkel [°]	Fehler [σ]	Winkel [°] ¹⁸⁾
S ₅ -C ₁	1.685	0.021	1.627	C ₄ -S ₅ -C ₁	103.31	1.13	—
S ₅ -C ₄	1.848	0.022	—	C ₁ -S ₂ -S ₁	96.29	0.72	98.8
S ₂ -S ₁	2.024	0.008	2.047	C ₃ -S ₃ -C ₆	104.29	1.05	—
S ₂ -C ₁	1.727	0.021	1.747	C ₂ -S ₄ -C ₅	96.99	1.10	—
C ₁ -C ₂	1.410	0.028	1.432	S ₂ -S ₁ -C ₃	94.28	0.79	90.6
C ₂ -C ₃	1.329	0.030	1.384	S ₂ -C ₁ -C ₂	113.95	1.51	112.4
C ₃ -S ₁	1.737	0.020	1.713	S ₅ -C ₁ -S ₂	122.24	1.21	119.8
S ₃ -C ₃	1.757	0.022	—	S ₅ -C ₁ -C ₂	123.67	1.56	118.1
S ₃ -C ₆	1.812	0.026	—	S ₁ -C ₃ -S ₃	118.46	1.27	—
S ₄ -C ₂	1.793	0.018	—	C ₂ -C ₃ -S ₃	123.68	1.48	—
S ₄ -C ₅	1.832	0.027	—	S ₁ -C ₃ -C ₂	117.21	1.55	119.7
				C ₁ -C ₂ -S ₄	119.22	1.55	—
				C ₃ -C ₂ -S ₄	122.62	1.50	—
				C ₁ -C ₂ -C ₃	117.64	1.71	116.0

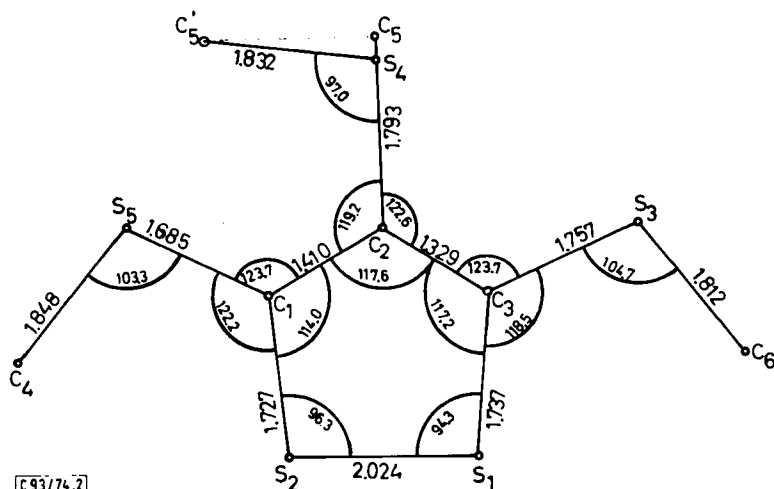


Abb. 2. Intramolekulare Abstände und Winkel. Papierebene gleich Molekülebene. Das Atom C₅ ist in die Zeichenebene gedreht

¹²⁾ Z. B. $0.1348 \cdot x + 0.7264 \cdot y - 0.6739 \cdot z = 1.203$ für das in Abb. 1 fettgestrichelte Molekül.

¹³⁾ Die Lagebestimmung der C-Atome ist strukturbedingt fehlerhaft. Diese Fehler pflanzen sich bei der Abstandsbestimmung fort.

Tab. 3. Vergleich der Interatomabstände mit den entsprechenden *Van der Waals*-Kontakten (vgl. auch Abb. 1)¹³⁾

	V. d. W.- Kontakt [Å]	Abstand [Å]	Fehler [σ]	Differenz [Å]
S ₅ -J	4.00	3.997	0.007	-0.003
S ₃ -J		4.347	0.007	+0.347
S ₄ -J		4.100	0.006	+0.100
		5.190	0.007	+1.190
S ₁ -J	4.15	3.442	0.006	-0.558
S ₂ -J		3.394	0.006	-0.606
C ₄ -J		3.930	0.027	-0.220
		3.893	0.027	-0.257
C ₆ -J		3.898	0.025	-0.252
		3.949	0.025	-0.201
C ₅ -J		4.381	0.027	+0.231
		4.042	0.027	-0.108
S ₁ -C ₅	3.85	4.919	0.027	+1.069
S ₂ -C ₅		4.940	0.027	+1.090
S ₃ -C ₅		3.787	0.027	-0.063
S ₅ -C ₅		3.916	0.027	-0.066
S ₂ -C ₄		3.059	0.024	-0.791
S ₁ -C ₆		3.049	0.024	-0.801
S ₁ -S ₃	3.70	3.003	0.006	-0.697
S ₂ -S ₅		2.988	0.006	-0.712

Auffallend kurz sind die Abstände der beiden Ringschwefelatome S₁ und S₂ zum benachbarten Jodatome mit 3.442 bzw. 3.394 Å. Zur Diskussion der gefundenen interatomaren Abstände legen wir die *Van der Waals*-Radien 2.15, 1.85 bzw. 2.0 Å für Jod, Schwefel bzw. die Methylgruppe zugrunde¹⁴⁾ (vgl. Tab. 3).

Die Abstände J-S₂ sind signifikant kürzer (-0.558 bzw. -0.606 Å) als die *Van der Waals*-Radiensumme (4.00 Å). Hieraus läßt sich schließen, daß eine Ladungswechselwirkung zwischen einem Jodatome und den beiden Ringschwefelatomen vorliegt. Hierdurch wird der quasiaromatische Charakter des Ringes stabilisiert, und eine eindeutige Festlegung der C=C-Doppelbindung im Ring ist nicht möglich. Die berechneten C-C-Abstände im Ring liegen mit 1.329 (C₂-C₃) und 1.410 (C₁-C₂) Å (vgl. Abb. 2 und Tab. 2) an der oberen Grenze des Abstandes für eine Doppelbindung bzw. im Bereich der Länge für eine partielle Doppelbindung. Diese Beobachtungen wurden an ähnlichen Systemen schon früher gemacht¹⁵⁻¹⁸⁾, erscheinen aber hier deshalb besonders interessant, weil es sich hier erstmals um einen (C₃S₂)-Ring mit drei gleichen Substituenten handelt, man also völlig symmetrische Verhältnisse erwarten könnte. Tatsächlich aber ist der Ring leicht unsymmetrisch gebaut, und die C-C-Bindungen sind stärker unterschieden in ihrer Länge als in dem vergleichbaren Trithion, dessen Struktur von *Jeffrey* und *Shiono*¹⁸⁾ aufgeklärt wurde (vgl. auch

¹⁴⁾ F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

¹⁵⁾ F. Leung und S. C. Nyberg, Can. J. Chem. **50**, 324 (1971).

¹⁶⁾ J. G. Dingwall, A. S. Ingram, D. H. Reid und J. D. Symon, J. C. S. Perkin I **1973**, 2351.

¹⁷⁾ F. Leung und S. C. Nyberg, J. C. S. Chem. Commun. **1969**, 137.

¹⁸⁾ G. A. Jeffrey und R. Shiono, Acta Crystallogr. **12**, 447 (1959).

Tab. 2). Insgesamt tritt die von *Jeffrey* und *Shiono* beobachtete Unsymmetrie hier in gleicher Weise auf (verkürzter Bindungsabstand $C_1 \cdots S_5$), so daß man auch hier noch von einer Konjugation reden könnte. Zudem ist S_5 das einzige Schwefelatom, außer S_1 und S_2 , das in die Nähe eines Wechselwirkungsabstandes zum Jod kommt (vgl. Tab. 3). Deutlich zeigen sich die Verkürzungen der *Van der Waals*-Radiensummen bei den Methylgruppen C_4 und C_6 mit gleichen Bindungslängen zum Jod, weniger deutlich beim Atom C_5 (vgl. Tab. 3). Es liegen demnach Wasserstoffbrückenbindungen zwischen C_4 , C_6 und Jod sowie C_5 und Jod vor.

Diese Wasserstoff-Jod- und die Schwefel-Jod-Bindungen bewirken den Zusammenhalt der Struktur. Das Jod erlangt so eine unregelmäßige 8-Koordination, gebildet aus fünf Methylgruppen und drei Schwefelatomen.

Die voll besetzten p-Orbitale der Atome S_1 und S_2 sowie S_3 und S_5 stehen senkrecht zur Molekülebene. Es ist anzunehmen, daß sich jeweils ein Wasserstoffatom der Atome C_4 und C_6 in der Molekülebene symmetrisch zu diesen p-Orbitalen ausrichtet. Abb. 3 veranschaulicht diese Darstellung.

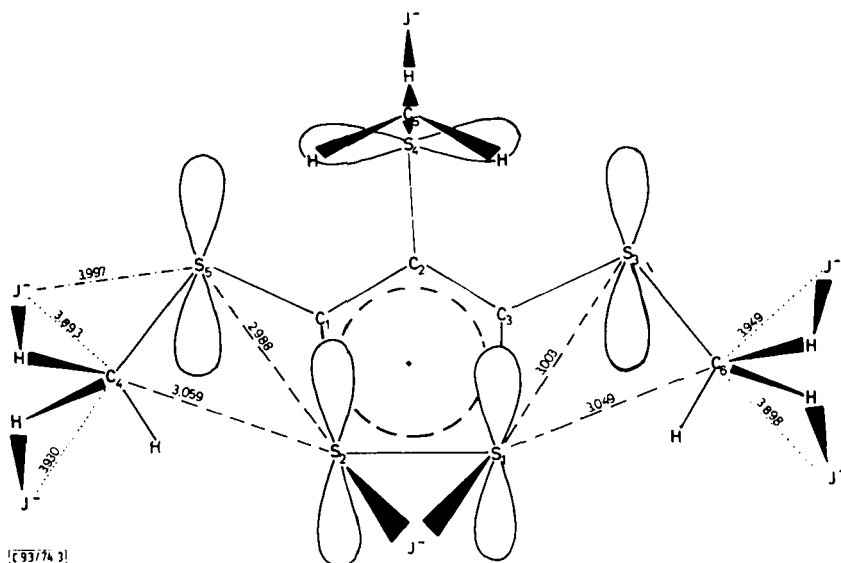


Abb. 3. Intermolekulare Bindungen (eingezeichnete Abstände in Å)

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für die Bereitstellung des Diffraktometers und finanzieller Mittel.

Experimenteller Teil

3,4,5-Tris(methylthio)-1,2-dithiolium-jodid (4): Unter Stickstoffatmosphäre werden 2 bis 2,3 g Natriumstücke in 150 ml frisch dest. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) eingetragen. Anschließend rührt man bei $\leq 15^\circ\text{C}$ bis zur Auflösung noch etwa 3 h. Zu der tiefblauen Lösung gibt man 30 ml CS_2 und läßt weitere 120 ml kontinuierlich innerhalb der nächsten 2 h hinzutropfen. 10 min nach Beginn der CS_2 -Zugabe werden im Abstand von jeweils 10 min 6mal 0,5 ml CH_3J hinzugefügt und danach im Abstand von jeweils 15 min

noch 4mal 20 ml CH_3J . Nach Beendigung der Reaktion wird nach etwa 12 h die Lösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden unverbrauchtes CS_2 und CH_3J abdestilliert. Zu der erkalteten Lösung gibt man 150 ml Wasser, schüttelt und dekantiert nach dem Absetzen. Diesen Vorgang wiederholt man mit kleineren Wassermengen noch 3mal. Auf diese Weise erhält man einen tiefroten Rückstand (ca. 4 g), der in CHCl_3 aufgenommen wird. Man filtriert vom unlöslichen Rest ab, schüttelt die CHCl_3 -Lösung mehrfach mit Wasser aus und versetzt sie dann mit etwa 250 ml Methanol. Dabei flockt ein rotbrauner Niederschlag aus. Man filtriert und erhält etwa 1 g (ca. 1%, bezogen auf CH_3J) des Rohproduktes, das aus CHCl_3 unter Zusatz von wenig CH_3OH umkristallisiert wird. Schmp. 155,6°C.

NMR (gegen TMS): In CDCl_3 : $\delta = 2.39$ (s) und 2.95 ppm (s) im Verhältnis 1:2; in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$: $\delta = 2.43$ (s) und 3.06 (s) wie 1:2. — Massenspektren: MS-Feldionenemission (150°C): $m/e = 142$ (CH_3J^+) und 226 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{S}_5^+$). Hoचाuflösungsspektrum: $m/e = 126.9004$ (J^+ , 31, 13%), 141.9819 (CH_3J^+ , 100%), 225.9085 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{S}_5^+$, 70.05%), 227.9016 (13.97%) mit dem richtigen Isotopenverhältnis des Schwefels. — UV-S (Methanol): 207 Schulter und 219 ($n \rightarrow \sigma^*$), 290 und 335 ($\pi-\pi^*$), 379 nm ($n-\pi^*$)¹⁹.

Tab. 4. IR-Banden von 4 (KBr-Mikropräblich)

Absorptionsfrequenz [cm^{-1}]	Näherungsweise Zuordnung
2940 (w), 2868 (w), 2860 (w)	$\nu(\text{CH})$
1620 (vw)	$\nu(\text{C}-\text{C})$?
1428 (w), 1420 (m), 1406 (m), 1391 (m)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1340 (vs), 1310 (vs), 1285 (vs), 1107 (w)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1007 (m), 976 (m)	$\nu(\text{C}-\text{S})$?
960 (w)	$\rho(\text{CH}_3)$
948 (w), 939 (w), 844 (w)	$\rho(\text{S}-\text{CH}_3)$ und $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{S})$
726 (m), 703 (w), 687 (m)	$\nu(\text{S}-\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{S}-\text{S})$
647 (vw), 545 (w)	Kombinationsschwingungen und (SCS)

vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, vs = sehr stark

IR (4000 bis 530 cm^{-1} , KBr-Mikropräblich): Die in Tab. 4 angegebenen Schwingungsfrequenzen können auf Grund der Lage und Intensität der Banden Grundschiebungen zugeordnet werden. Die hohe Intensität der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingungen ist besonders auffällig und läßt sich gut durch die Nachbarschaft des Jods erklären. Die Zuordnung der Banden bei 1007 und 976 cm^{-1} folgt aus einer Analogiebetraachtung²⁰. Die Bande niedrigerer Frequenz kann auch als Kombinationsschwingung erklärt werden.

$[\text{C}_6\text{H}_9\text{S}_5\text{J}]$ (368.4) Ber. C 19.59 H 2.46 S 43.46 J 34.46

Gef. C 19.74 H 2.43 S 41.9 J 36.61

¹⁹ Zuordnung nach R. Mayer, P. Rosmus und J. Fabian, J. Chromatogr. 15, 153 (1964), und J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Mayer, Z. Chem. 5, 22 (1965).

²⁰ R. Kuhn und H. Trischmann, Liebigs Ann. Chem. 611, 117 (1958).