

Über einige Substitutionen am tetrameren Thioformaldehyd

Max Schmidt* und Eckhard Weißflog

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 1. August 1975

Die Behandlung von 1,3,5,7-Tetrathiocan (A) mit n-Butyllithium führt zur Bildung von Lithiumsalzen der entsprechenden Carbanionen. Bei deren Umsetzung mit den halogenfunktionellen Verbindungen CH_3I , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ reagieren sie unter Abspaltung von Lithiumhalogenid zu ein- oder mehrfach substituierten Tetrathiocanen (1–10).

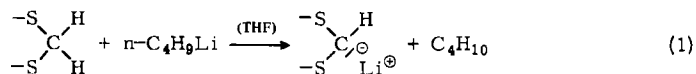
Substitution Reactions of Tetrameric Thioformaldehyde

Treatment of 1,3,5,7-tetrathiocane (A) with n-butyllithium results in the formation of lithium salts of carbenium ions. Their reactions with the halofunctional compounds CH_3I , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$, and $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ lead to the corresponding mono- or multisubstituted tetrathiocanes (1–10) besides lithium halides.

Während die trimere Form des monomer nicht existenzfähigen Thioformaldehyds schon sehr lange bekannt war, konnte ein entsprechendes Tetrameres, $(\text{CH}_2\text{S})_4$, erstmals 1959 dargestellt werden¹⁾. Da dieses Tetrathiocan (A) mit Cyclooctaschwefel isoelektronisch ist, dient es uns als Modellsubstanz für „Schwefelringe ohne Schwefel-Schwefel-Bindungen“. Dabei interessiert naturgemäß auch der Einfluß von Substituenten an den Kohlenstoffatomen der von Schwefelatomen flankierten Methylengruppen auf die Ringeigenschaften. Aber nur über die vierfache Methylierung und Deuterierung dieses Ringes ist bis jetzt eine kurze Notiz erschienen²⁾. Wir versuchten deshalb durch Variation der Reaktionsbedingungen verschieden hoch geladene Anionen des Tetrathiocans darzustellen und durch deren Umsetzung mit halogenfunktionellen Verbindungen eine Reihe verschieden stark substituierter Ringmoleküle zu synthetisieren.

Metallierungen

Bei der Einwirkung von n-Butyllithium auf 1,3,5,7-Tetrathiocan (A) werden die Wasserstoffatome der Methylengruppen, die durch beidseitige Flankierung mit Schwefelatomen stark acidifiziert sind, metalliert^{2a)}:

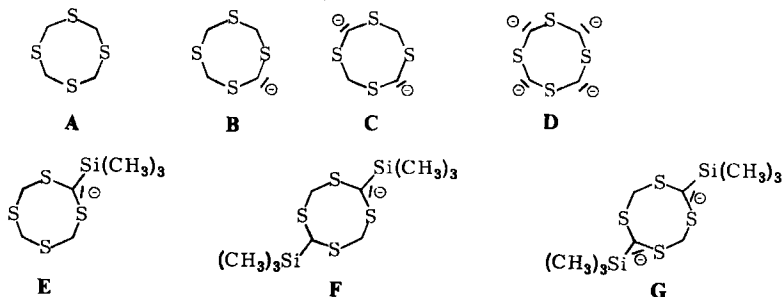


¹⁾ M. Schmidt, K. Blaettner, P. Kochendörfer und H. Ruf, Z. Naturforsch., Teil B 21, 622 (1966).

²⁾ R. T. Wragg, Tetrahedron Lett. 1969, 4959.

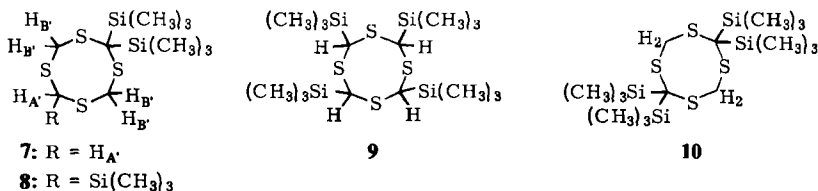
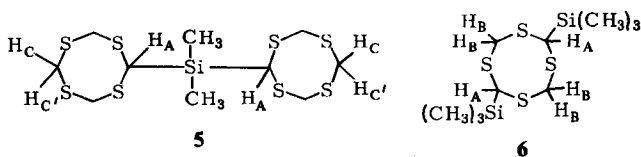
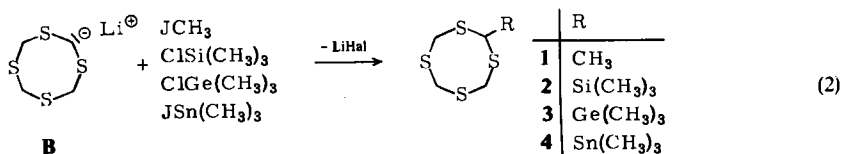
^{2a)} D. Seebach, Synthesis 4, 17 (1969), und Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 639 (1969).

Durch die Einführung einer negativen Ladung erfolgt eine Metallierung weiterer CH_2 -Gruppen im gleichen Ring schrittweise schwerer. Dadurch wird es möglich, durch stufenweise Zugabe entsprechender Mengen an Metallierungsreagens selektiv verschiedene Anionen des Achtringes herzustellen. Durch anschließende Umsetzung mit halogenfunktionellen Verbindungen entstehen daraus unter Lithiumhalogenidabspaltung die entsprechenden substituierten Ringe. So konnten wir, ausgehend vom unsubstituierten Tetrathioacan **A**, die Lithiumsalze der Anionen **B–D** synthetisieren.



Auch bereits substituierte Tetrathioacane lassen sich analog metallieren. Dabei läuft die Reaktion immer selektiv hinsichtlich der Acidität der C–H-Protonen ab. So konnten auf gleiche Weise auch die Li-Salze der substituierten Anionen **E–G** dargestellt werden, die dann zur Synthese höher substituiertes Tetrathioacane verwendet wurden.

Die Metallierung verläuft am besten in Tetrahydrofuran bei -10 bis -30°C . Dabei ist die Zugabe der von *Wragg*²⁾ angegebenen Hilfsbase *N,N,N',N'*-Tetramethyläthylen-diamin nicht erforderlich. Es entstehen farblose (beim Anion **B**) bzw. mehr oder weniger stark gelbe, klare Lösungen. Diese sind bei -30°C über Wochen hinweg haltbar.

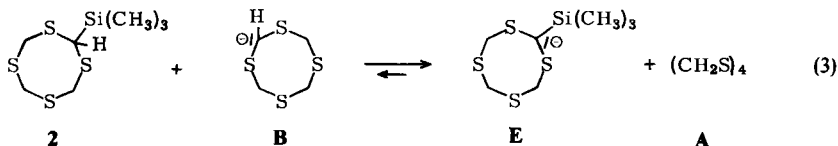


Substitutionen

Die Lithiumsalze B–G ergeben bei der Umsetzung mit halogenfunktionellen Verbindungen, z. B. nach Gleichung (2), sehr leicht Verbindungen, in denen Wasserstoffatome der Methylengruppen des Tetrathiocanringes durch andere Atome bzw. Atomgruppen ersetzt sind. Dargestellt wurden auf diese Weise 1–10.

Eigenschaften

Mit Ausnahme des farblosen, bei Raumtemperatur flüssigen 2-Methyl-1,3,5,7-tetrathiocans (1) stellen die Verbindungen gut kristallisierende, farblose Substanzen dar. Im Falle des 2-Trimethylsilyl-1,3,5,7-tetrathiocans (2) kann in Diäthyläther eine Ausbeute von etwa 95% erzielt werden. Bei der Darstellung in Tetrahydrofuran entstand in einem Falle bissilyliertes Tetrathiocan 7 (15%), obwohl nur ein Äquivalent Metallierungsreagenz zugesetzt worden war. Diese Verbindung kann auch durch die Reaktion des Anions E mit Trimethylchlorsilan hergestellt werden. Diesen Befund deuten wir so, daß bei langsamer Zugabe von Trimethylchlorsilan zu dem Tetrathiocanmonoanion zunächst zum Teil der monosubstituierte Achtring entsteht. Dieser ist wegen des elektronenziehenden Effekts der Silylgruppe am gleichen C-Atom wesentlich CH-acider als der unsubstituierte Achtring, so daß es zu einem Protonenaustausch nach Gleichung (3) kommt:



Das dabei gebildete Anion E reagiert dann mit noch vorhandenem Trimethylchlorsilan zur Verbindung 7.

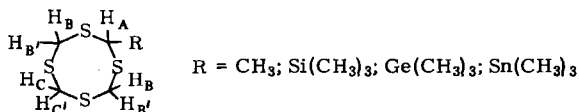
Ähnliche Austauschreaktionen wurden von *Fukanaga et al.*³⁾ bereits 1972 bei der Darstellung methylsubstituierter *s*-Trithiane beobachtet.

Kernresonanzuntersuchungen

Die Strukturen der Verbindungen 1–10 lassen sich leicht durch Analysen und durch die Spektren belegen. Besonders gut geeignet ist dafür die Protonenresonanzspektroskopie. Dabei konnten wir auf unsere Erfahrungen an substituierten *s*-Trithianen⁴⁾ zurückgreifen.

a) Monosubstituierte Tetrathiocane

Die Spektren (Tab. 1) zeigen im wesentlichen die Signale der Protonen der Substituenten (außer bei R = CH₃ immer ein Singulett).



³⁾ M. Fukanaga, T. Sugawara und M. Oki, *Chemistry Lett.* **1972**, 55.

⁴⁾ M. Schmidt und E. Weißflog, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418**, 208 (1975).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der substituierten Tetrathiocane (δ in ppm, TMS interner Standard)

Verb.	CH_3	$\geq\text{CH}$	$>\text{CH}_2$	Lösungs- mittel
1	-1.75 (d) ($J = 7$ Hz)	-4.40 (q) ($J = 7$ Hz)	-4.10 (m) ^{a)}	Rein- substanz ^{b)}
2	0.20 (s)	-3.58 (s)	-3.89 (s), -3.77 (d), -4.13 (d) ($J = 14$ Hz)	DCCl_3
3	-0.39 (s)	-3.77 (s)	-4.02 (s), -4.03 (s), -3.85 (d), -4.22 (d) ($J = 14$ Hz)	CCl_4
4	-0.30 (s)	-3.73 (s)	-4.07 u. -3.94 (2s), -4.10 (d), 3.80 (d) ($J = 14$ Hz)	CCl_4
5	-0.50 (s)	-4.17 (s)	-4.17 (s), -4.02 (d), -4.38 (d) ($J = 14$ Hz)	CDCl_3
6	-0.22 (s)	-3.52 (s)	-3.95 (s)	CDCl_3
7	-0.22 (s)		-4.03 (s), -4.13 (s)	CDCl_3
8	-0.17 (s) -0.22 (2s)	-3.84 (s)	-3.87 (d), -4.29 (d)	CCl_4
9	-0.18 (s)	-3.62 (s)		CCl_4
10	-0.17 (s)		-4.42 (s)	CCl_4

^{a)} In Lösung (CCl_4 , TMS intern) ergeben sich analog 2–5 zwei Geminaldoublets mit der gleichen Kopplungskonstante von 14 Hz.

^{b)} TMS extern.

Daneben erscheint für das einsame Ringproton H_A bei $\text{R} = \text{CH}_3$ ein Quartett und bei den Verbindungen 2–5 immer ein Singulett. Die Methylenprotonen H_B und H_B' sind magnetisch nicht äquivalent und zeigen wegen der geminalen Kopplung typische AB-Spektren mit vier Signalen. Bei den Methylenprotonen H_C und H_C' macht sich der Effekt des Substituenten R wesentlich weniger bemerkbar bzw. er ist bei $\text{R} = \text{CH}_3$ und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ so gering, daß nur noch ein Signal beobachtet wird. Nur im Falle $\text{R} = \text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ist deutlich eine Aufspaltung zu erkennen. Bei Verbindung 5 weisen die Protonen H_A , H_C und H_C' identische chemische Verschiebungen auf; es fallen alle drei Signale zusammen. Auch beim Spreizen spaltet dieses Signal nicht weiter auf.

b) Mehrfach substituierte Tetrathiocane

8 enthält als einzige Verbindung magnetisch nicht äquivalente Methylsilylprotonen und zeigt im Protonenresonanzspektrum zwei Signale im Verhältnis zwei zu eins. Das höhere Signal spaltet beim Spreizen in zwei gleich hohe Signale auf. Es liegen also drei verschiedene Sorten von SiCH_3 -Protonen vor. Die Methylenprotonen spalten wieder in zwei Geminaldoublets auf, für das einsame Ringproton erscheint ein Singulett.

Die Verbindungen 6 und 7 bzw. 9 und 10 stellen Strukturisomere des zweifach bzw. vierfach silylierten Tetrathiocans A dar. In allen vier Fällen sind die Methylsilylprotonen magnetisch äquivalent und zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett. Wegen der Symmetrie der Verbindungen vereinfachen sich auch die Signale der Ringprotonen. So ergeben sich für die nun äquivalenten Methylenprotonen und für die Protonen an

Tab. 2. Eigenschaften der substituierten Tetrathioane

Anion Halogen-Verbindung	Produkt	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel Mol.-Masse Ber. Gef.	Analyse C H S
B CH ₃ J	2-Methyl-1,3,5,7-tetrathioan (1)	Sdp. 95°C/ 0.2 Torr	90–95	C ₅ H ₁₀ S ₄ 198.0 198.8	Ber. 30.32 5.05 64.63 Gef. 31.00 4.88 65.10
B ClSi(CH ₃) ₃	2-Trimethylsilyl-1,3,5,7-tetra- thioan (2)	73–74	85	C ₇ H ₁₄ S ₄ Si 256.0 257.5	Ber. 32.80 6.23 49.80 Gef. 33.00 6.30 50.12
B ClGe(CH ₃) ₃	2-Trimethylgermyl-1,3,5,7-tetra- thioan (3)	64–66	83	C ₇ H ₁₆ GeS ₄ 300.6 295.3	Ber. 27.95 5.53 42.70 Gef. 27.90 5.14 42.80
B JSn(CH ₃) ₃	2-Trimethylstannyl-1,3,5,7- tetrathioan (4)	66–68	60	C ₇ H ₁₆ S ₄ Sn 346.6 346.0	Ber. 24.24 4.61 37.00 Gef. 24.38 3.69 37.20
B Cl ₂ Si(CH ₃) ₂	Dimethylbis(1,3,5,7-tetrathio- can-2-yl)silan (5)	87–89	30	C ₁₀ H ₂₀ S ₈ Si 424.1 424.0	Ber. 28.30 4.72 60.40 Gef. 28.58 4.64 61.00
C ClSi(CH ₃) ₃	2,6-Bis(trimethylsilyl)-1,3,5,7- tetrathioan (6)	158–159	80	C ₁₀ H ₁₄ S ₄ Si ₂ 328.2 328.0	Ber. 36.60 7.31 39.00 Gef. 36.80 6.56 38.90
E ClSi(CH ₃) ₃	2,2-Bis(trimethylsilyl)-1,3,5,7- tetrathioan (7)	113–114	80	C ₁₀ H ₂₄ S ₄ Si ₂ 328.2 328.0	Ber. 36.60 7.31 39.00 Gef. 36.85 6.50 38.60
F ClSi(CH ₃) ₃	2,2,6-Tris(trimethylsilyl)-1,3,5,7- tetrathioan (8)	68–69	37	C ₁₃ H ₃₂ S ₄ Si ₃ 400.3 400.0	Ber. 38.90 7.99 31.90 Gef. 38.85 7.51 32.60
D ClSi(CH ₃) ₃	2,4,6,8-Tetrakis(trimethylsilyl)- 1,3,5,7-tetrathioan (9)	156–158	37	C ₁₆ H ₄₀ S ₄ Si ₄ 472.4 472.0	Ber. 40.64 8.47 27.12 Gef. 41.26 8.53 27.20
G ClSi(CH ₃) ₃	2,2,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)- 1,3,5,7-tetrathioan (10)	234–236	5	C ₁₆ H ₄₀ S ₄ Si ₄ 472.4 472.0	Ber. 40.64 8.47 27.12 Gef. 41.26 8.53 27.20

Ansatzgröße 0.01 mol.

den substituierten Kohlenstoffatomen jeweils Singulett. Dabei lassen sich die Spektren der Verbindungen **6** und **7** wie folgt zuordnen: Die chemischen Verschiebungen der Protonen H_B und H_B' sind etwa gleich. Dagegen unterscheiden sie sich für H_A und H_A' sehr deutlich, wie man es wegen der unterschiedlichen magnetischen Abschirmung leicht vorhersagen kann.

Bei **9** und **10** ist eine Zuordnung noch einfacher, da die Ringmethinprotonen in **9** aufgrund einer stärkeren Abschirmung durch die unmittelbar benachbarten Silylgruppen ein Singulett bei wesentlich höherem Feld ergeben als die Methylenprotonen der Verbindung **10**.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen konnten durch die Infrarot- und Massenspektren weiter untermauert werden. Die Infrarotspektren zeigen neben den substituententypischen Absorptionsbanden recht charakteristische Unterschiede im Bereich der C–H- und C–C-Valenzschwingungsbanden⁵⁾. Die Massenspektren liefern außer sehr deutlichen Molekülpeaks auch die um die Gruppe R reduzierten Massenzahlen. Durch Austritt mehrerer CH_2S -Einheiten entstehen ähnliche Masseneinheiten, wie sie auch in den Massenspektren der unsubstituierten Thioäther gefunden wurden⁶⁾.

Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter Schutzgasatmosphäre (nachgereinigter und getrockneter Stickstoff) durchgeführt. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60, T-60 und A-100 (60 bzw. 100 MHz); Massenspektren: Varian MAT-SM 1-BH. – C,H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt; Schwefelanalysen wurden nach dem Schöniger-Verfahren durchgeführt; die Molekülmassen wurden teilweise auch kryoskopisch bestimmt.

Lithiumsalze der Anionen B–G des 1,3,5,7-Tetrathiocans (A) und der substituierten Tetrathiothane: Die Lösung von 0.01 mol des unsubstituierten oder substituierten Tetrathiocans in 150 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei –10 bis –30°C tropfenweise mit der entsprechenden Menge n-Butyllithiumlösung versetzt (0.01–0.04 mol). Die farblosen bis gelben Lösungen können dann sofort weiterverarbeitet werden. Variante: Die Monoanionen können auch in Diäthyläther dargestellt werden; dabei fallen die schwerlöslichen Lithiumsalze aus.

Ein- bzw. mehrfach substituierte Tetrathiothane 1–10 (Tab. 2): Die Lösungen der Lithiumsalze werden bei –30°C unter Rühren mit der entsprechenden Menge an halogenfunktioneller Verbindung versetzt. Es wird 1–2 h bei dieser Temp. gehalten, dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt anschließend noch 30 min zum Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in 100 ml Benzol aufgenommen und dreimal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organ. Phase wird getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das hierbei anfallende Rohprodukt wird entweder direkt aus Methanol umkristallisiert oder vorher in einer Säule über Aluminiumoxid (nach Woelm, basisch, Aktivitätsstufe 1) mit Benzol als Elutionsmittel gereinigt.

⁵⁾ E. Weißflog, Dissertation, Univ. Würzburg 1974.

⁶⁾ M. E. Peach und E. Weißflog, Org. Mass Spectrom. **10**, 781 (1975).