

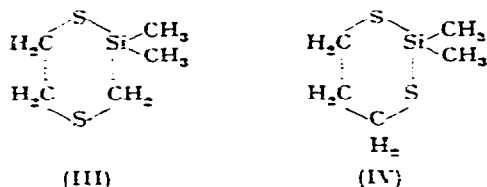
ÜBER DIE UMSETZUNG VON DIMETHYLDICHLORSILAN, -GERMAN UND -STANNAN MIT PROPAN-1,3-DITHIOL

MARKUS WIEBER UND MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Juni 1963)

Durch Umsetzung von Chlormethyldimethylchlorsilan (I) mit Dithioglykol (II) konnten wir kürzlich den neuen Heterocyclus 2,2-Dimethyl-2-sila-1,4-dithiacyklohexan (III) erhalten¹. Inzwischen ist uns auch die Synthese des zu (III) isomeren 2,2-Dimethyl-2-sila-1,3-dithiacyklohexan (IV) gelungen.



(IV) entsteht in sehr guter Ausbeute unter Verwendung von Dimethyldichlorsilan anstelle von (I) und Propan-1,3-dithiol anstelle von (II) mit Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor nach



in benzolischer Lösung. Es stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit (Schmp. $7-8^\circ$) vom Sdp. $93^\circ/12$ dar [Sdp. von (III) ist $88-91^\circ/12$].

Die Isomeren (III) und (IV), die gleich aussehen und sehr ähnliche physikalische Konstanten aufweisen, unterscheiden sich in verschiedenerlei Hinsicht sehr stark voneinander.

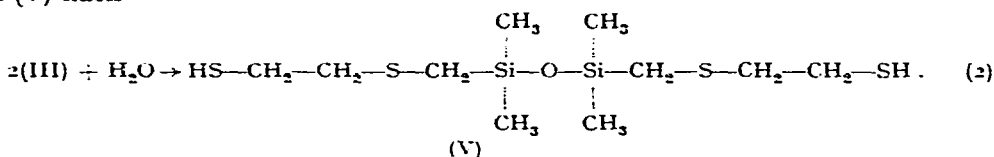
Im ¹H-NMR-Spektrum* zeigt (III) das Multiplett der koppelnden vier Methylenprotonen bei -2.88 p.p.m. und das Singulett der isolierten Methylengruppe in 3-Stellung bei -1.76 p.p.m. (IV) zeigt bei -2.8 p.p.m. ebenfalls ein Multiplett, das den beiden an Schwefel gebundenen Methylengruppen in 4- und 6-Stellung zuzuordnen ist und bei -2.0 p.p.m. ein zweites Multiplett, das von der Kopplung der Methylenprotonen in 5-Stellung mit ihren Nachbarn herrührt. Das Resonanzsignal der Si-Methylgruppen verschiebt sich beim Übergang von (III) zu (IV) von -0.45 bis -0.58 p.p.m. nach niedrigeren Feldern.

Die Tatsache, daß reines (III) praktisch geruchlos ist, während (IV) recht unangenehm nach Mercaptan riecht, weist bereits auf ein unterschiedliches Verhalten der

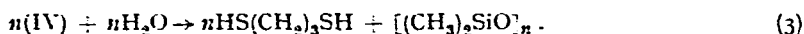
* 5%-ige Lösung in CCl_4 , Varian A60 (60 Mc), Standard TMS.

beiden Verbindungen gegenüber Wasser hin. Ein prinzipieller Unterschied bei der Hydrolyse ist ja auch zu erwarten, da (III) nur eine, (IV) aber zwei hydrolyseanfällige Bindungen im Ring aufweist.

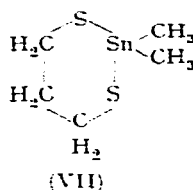
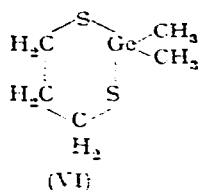
Aus (III) entsteht beim Behandeln mit Wasser in der Tat durch Spaltung der Si-S-Bindung über das unbeständige Silanol das isolierbare organofunktionelle Disiloxan (V) nach



(IV) liefert bei der Hydrolyse dagegen erwartungsgemäß neben Dimethylpolysiloxan das als Ausgangsmaterial in Gl. (1) verwendete Dithiol zurück:



Setzt man in Gl. (1) anstelle der Siliciumverbindung Dimethyldichlorgerman ein, dann entsteht in über 70%iger Ausbeute die (IV) entsprechende Germaniumverbindung 2,2-Dimethyl-2-germa-1,3-dithiacyklohexan (VI). Völlig analog lässt sich aus Dimethyldichlorstannan in 55%iger Ausbeute der zinnhaltige Ring 2,2-Dimethyl-2-stanna-1,3-dithiacyklohexan (VII) gewinnen.



(VI) stellt ein farbloses Öl vom Sdp. $103-105^\circ/10$ dar, das bei $24-27^\circ$ zu farblosen Kristallen erstarrt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum* erscheint das Singulett der Ge-Methylgruppen bei -0.88 p.p.m., das Multipllett der 5-Methylengruppe bei -2.0 p.p.m. und das der 4- und 6-Methylengruppe bei -2.85 p.p.m.

(VII), ein viskoses Öl, destilliert unzersetzt bei $113-117^\circ/3$. Es erstarrt beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen ohne klaren Schmelzpunkt glasartig. Diese Tatsache spricht, ebenso wie der Befund, daß eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol den Wert ~ 350 (Theorie 255) ergab, für eine reversible Polymerisation, wie wir sie in ähnlicher Weise auch an anderen Heterocyklen beobachtet haben². Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Singulett der Sn-Methylgruppen bei -0.81 p.p.m., das Multipllett der 5-Methylengruppe bei -1.84 p.p.m. und das der 4- und 6-Methylen- gruppen bei -2.82 p.p.m. Im Spektrum von (VII) treten zusätzlich, entsprechend der natürlichen Häufigkeit der Isotope ^{117}Sn und ^{119}Sn zwei Satellitenpaare zum Sn-Methyl- peak auf (für ^{119}Sn bei -0.33 bzw. -1.3 p.p.m.).

(VI) und (VII) werden wie (IV) von Wasser hydrolysiert.

* 5%-ige Lösung in CCl_4 , Varian A 60 (60 Mc), Standard TMS.

EXPERIMENTELLES

2,2-Dimethyl-2-sila-1,3-dithiacyklohexan

Man tropft zu 9.6 g (0.1 Mol) 1,3-Propandithiol und 22 g (0.2 Mol) Triäthylamin gelöst in 250 ml Benzol unter Rühren 12.5 g (0.1 Mol) Dimethyldichlorsilan. Es scheidet sich dabei sofort Triäthylamoniumhydrochlorid ab. Die Reaktion wird durch 3-stündiges Kochen am Rückfluß beendet. Nach dem Absaugen vom festen Salzurückstand kann nach dem Abziehen des Benzols ein farbloses Öl destilliert werden. Ausb. 13 g (79 %); Sdp. 93°/12; Schmp. 6–8°. [Gef.: C, 36.3; H, 7.52; S, 38.6; Mol.-Gew. (kryos. in Benzol), 167. C₅H₁₂S₂Si ber.: C, 36.5; H, 7.36; S, 39.0 %; Mol.-Gew., 164.3.]

IR-Spektrum*: 2990 st, 1430 st, 1310 st, 1290 sst, 1260 sst, 1060 schw, 910 m, 840 sst, 810 sst, 790 sst, 750 m.

2,2-Dimethyl-2-germa-1,3-dithiacyklohexan

Die Darstellung erfolgt völlig analog zu der der Siliciumverbindung. Ausb. 15 g (72 %); Sdp. 103–105°/10; Schmp. 24–27°. [Gef.: C, 29.2; H, 5.56; S, 31.2; Mol.-Gew. (kryos. in Benzol), 193. C₅H₁₂GeS₂ ber.: C, 28.7; H, 5.79; S, 30.5 %; Mol.-Gew., 208.9.]

IR-Spektrum*: 2990 st, 1430 st, 1300 st, 1280 m, 1270 st, 1240 st, 910 m, 840 sst, 810 sst, 750 m, 675 m.

2,2-Dimethyl-2-stanna-1,3-dithiacyklohexan

Die Darstellung erfolgt analog der Si- und Ge-Verbindung. Ausb. 14 g (55 %); Sdp. 113–117°/3. [Gef.: C, 22.8; H, 4.68; S, 24.6; Mol.-Gew. (kryos. in Benzol), 350. C₅H₁₂S₂Sn ber.: C, 23.6; H, 4.75; S, 25.2 %; Mol.-Gew., 254.9.]

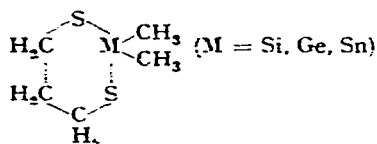
IR-Spektrum*: 2990 st, 1430 st, 1330 schw, 1300 st, 1250 sst, 1190 st, 950 schw, 820 sch, 770 sst (schlecht aufgelöst), 720 sch.

DANK

Frl. Dr. I. RUDISCH danken wir für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren ebenso herzlich wie dem "Fonds der Chemischen Industrie" und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

ZUSAMMENFASSUNG

Propan-1,3-dithiol liefert bei Gegenwart von Triäthylamin mit (CH₃)₂SiCl₂, (CH₃)₂GeCl₂ und (CH₃)₂SnCl₂ die 2-Hetero-1,3-dithiacyklohexane

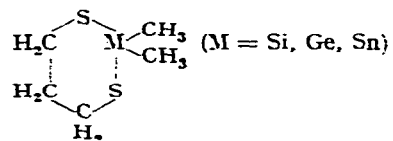


in guten Ausbeuten. Die Eigenschaften der neuen Heterocyklen werden mitgeteilt.

* Perkin-Elmer "infra-cord" Spektrophotometer, Modell 137.

SUMMARY

Reaction of propane-1,3-dithiole with $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ in the presence of triethylamine results in the formation of the 2-hetero-1,3-dithiacyclohexanes



in good yields. The properties of the new heterocycles are reported.

LITERATUR

- 1 M. WIEBER UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1019.
- 2 M. WIEBER UND M. SCHMIDT, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 847.

J. Organometal. Chem., 1 (1964) 336-339