

ROTATIONISISOMERIE BEI DIMETHYLTRITHIOCARBONAT

P. Rosmus, R. Mayer

Institut für Organische Chemie der
Technischen Universität Dresden

K. Herzog, E. Steger

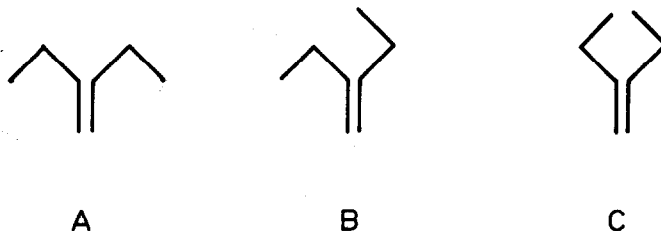
Institut für Spezielle analytische Chemie der
Technischen Universität Dresden

(Received in Germany 7 August 1967)

Von einigen Verbindungen des Typs $X=CR-OCH_3$ ist bekannt, daß sie im flüssigen Zustand in zwei konformereren Formen vorliegen können, die sich durch cis- bzw. trans-Stellung der Methylgruppe am Sauerstoffatom unterscheiden (1-3). Ähnliches Verhalten ist auch bei Verbindungen mit Methylmercapto- anstelle der Methoxy-Gruppen zu erwarten. So konnten kürzlich Fabian, Kröber und Mayer (4) durch Infrarot-Untersuchungen am Methylvinylsulfid das Vorliegen zweier Konformerer nachweisen. In Anlehnung an diese Ergebnisse untersuchten wir das Verhalten von Dimethyltrithiocarbonat hinsichtlich möglicher Rotationsisomerie.

In einer unlängst veröffentlichten infrarotspektroskopischen Arbeit (5) über diese Verbindung finden sich keine Hinweise auf Rotationsisomerie, die offenbar unbemerkt geblieben ist.

Es lassen sich aber nach (6) unter der idealisierenden Voraussetzung, daß die Verbindung planar gebaut ist, folgende isomere Strukturen formulieren:



Berechnungen der Dipolmomente nach einer HMO-Methode (7) ergaben für die cis-cis-Struktur(A) 0,17 D, für die cis-trans-Struktur(B) 2,46 D und für die trans-trans-Struktur(C) 4,17 D. Vergleichsweise findet man für das Dipolmoment einer fixierten trans-trans-Anordnung im Äthylentriithiocarbonat experimentell 4,82 D (9), während für Dimethyltrithiocarbonat 1,33 D (9) gemessen wird. Aus sterischen Gründen ist die Form C unwahrscheinlich. Das experimentelle Dipolmoment läßt deshalb vermuten, daß die Konformeren A und B nebeneinander vorliegen.

In polaren Lösungsmitteln wird das Gleichgewicht zwischen den Rotationsisomeren zugunsten der polareren Form verschoben (10). Im Infrarotspektrum (11) von Dimethyltrithiocarbonat und Deuterodimethyltrithiocarbonat liegen zwischen 800 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} mehrere Absorptionen, deren Extinktionen relativ zueinander stark von der Polarität des Lösungsmittels (n-Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Acetonitril) abhängen. In Tabelle 1 sind diese Banden entsprechend ihrer Zugehörigkeit zu der stärker oder schwächer polaren Form durch A und B gekennzeichnet.

Die bei -60°C aufgenommenen IR-Spektren (11) polykristalliner Schichten von Dimethyltrithiocarbonat und der Deuteroverbindung zeigen nur noch Absorptionen, die nach ihrer Lösungsmittelabhängigkeit dem Ester mit cis-cis-Struktur angehören. Im Kristallzustand kann nur ein Rotationsisomeres vorliegen. Das Vorhandensein einiger schwacher Banden des anderen Konformeren spricht für dessen Fehleinbau in das Kristallgitter oder für verbliebene glasige Anteile im Kristallfilm. Vom Lösungsmittel unbeeinflusste Infrarotbanden, die beim Übergang vom flüssigen zum Kristallzustand unverändert bleiben, müssen beiden Konforme-

TABELLE 1

$(\text{CH}_3)_2\text{CS}_3$ liquid. RE $\Delta \nu, \text{I}, \mu$	$(\text{CH}_3)_2\text{CS}_3$ liquid. IR	$(\text{CH}_3)_2\text{CS}_3$ krist. -60°C IR	$(\text{CD}_3)_2\text{CS}_3$ liquid. IR	$(\text{CD}_3)_2\text{CS}_3$ krist. -60°C IR	Zuordnung $\nu\text{H}/\nu\text{D}$
2987 (7) dp	2997 m	2990 m	2249 s	2243 ss	1,33 $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
2907 (10) p	2920 st	2912 st	2127 m	2119 s	1,37 $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
	2825 s	2840 s	2055 br ss		-1,38
	2820 s	2819 s			
1409 (6br)	1421 } st	1411 S } st	1085 s st	1069 S	-1,31 $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
	1412 S } st	1404 S } st		1087 s st	
1310 (7)	1318 m	1316 m	994 st	994 s st	1,31 $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
	1312 S	1305 m			
	1183 s	1208 ss	1255 ss	1253 ss	Oberschwingungen Kombinationsschwingungen
	1155 s	1181 ss	1224 ss	1225 ss	
		1161 s	1182 ss	1181 s	
		1143 ss	1140 ss	1143 ss	
Hg-Linien	1078 } --	1075 s st	1032 m --	1023 st	A
	1055 } s st	(1058 ss)	(1033 ss)		B $\nu\text{C}=\text{S}$
		(1017 ss)	1058 s st	1050 S	
				974 ss	
				945 ss	
956 (5br)	962 } st	966 s st	757 s --	766 s	1,30 A ρCH_3
	952 S } st	950 S	738 st --	734 st	
878 (3br)	873 } st	--	896 st --	--	B
	859 } st	861 st	854 s st	855 s st	
821 (2)	816 s st	823 } st	816 st	821 st	A νCS_2
		802 S } st			$\nu\text{S}-\text{CH}_3$
725 (4)	722 S	725 s	682 s	685 m	1,05 auch Kombi- 1,08 nationsschw. u. Oberschw.
Hg-Linie	710 s	712 s	657 s	670 s	
	700 s				
517 (10) 0,2	506 s	509 s	495 ss br	496 s	Deformationen des Gerüstes
478 (1-2br)	491 s		469 m	473 m	
	469 m	475 m			
352 (3)					
251 (2)					
207 (2)					

Zeichenerklärung: s - schwach
 ss - sehr schwach
 st - stark
 sst - sehr stark
 S - Schulter
 br - breit

ren angehören. Obwohl eine genaue Bandenzuordnung der Dimethyltrithiocarbonate nicht Gegenstand dieser Mitteilung ist (11), sei erwähnt, daß die bei (5) ausgesprochene Unsicherheit über die Rocking-Schwingungen der Methylgruppen durch Einbeziehung der Deuteroverbindung bei unseren Untersuchungen beseitigt werden konnte.

Literatur

1. J. K. Wilshurst, J. Mol. Spectrosc. 1, 201 (1957)
2. N. L. Owen und N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. 60, 634 (1964)
3. H. Lumbroso, II. Organic Sulphur Symposium, Groningen 1966
4. J. Fabian, H. Kröber und R. Mayer, Spectrochim. Acta, im Druck
5. B. Krebs und A. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 348, 107 (1966)
6. P. A. Tice und D. B. Powell, Spectrochim. Acta 21, 835 (1965)
7. Für die Überlassung unveröffentlichter Rechenergebnisse danken wir Herrn Dr. A. Mehlhorn. Über das Verfahren (8) wird an anderer Stelle berichtet.
8. A. Mehlhorn, Dissertation, TU Dresden 1967
9. A. Lüttringhaus und J. Grohmann, Z. Naturforsch. 10b, 365 (1955)
10. S. Mizushima, Structure of Molecules and Internal Rotation, Academic Press, New York (1954)
N. Sheppard, Advances in Spectroscopy, (Edited by H.W. Thompson), Bd. 1, S. 288, Interscience Publishers Inc. New York 1959
11. Über die Infrarot- und Ramanspektren des Dimethyltrithiocarbonats, die angewandte experimentelle Technik und über Einzelheiten der Spektrendeutung werden wir uns an anderer Stelle äußern.