

Beiträge zur Chemie des Schwefels 107¹
**Synthese von Bis(triphenylsilyltrisulfanyl)-
 alkanen**

Synthesis of Bis(triphenylsilyltrisulfanyl) alkanes

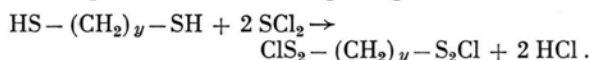
FRANZ FEHÉR und DIETER GRODAU

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **26 b**, 614 [1971]; eingegangen am 18. März 1971)

Kristalline Sulfanderivate mit Triphenylsilyl-Endgruppen $(C_6H_5)_3Si-S_x-Si(C_6H_5)_3$ (**1**) sind bis $x=9$ bekannt². Es gelang uns jetzt durch den Einbau von Kohlenwasserstoffresten die Silylsulfan-Kette zu verlängern. In den neu dargestellten Bis(triphenylsilyltrisulfanyl)alkanen $(C_6H_5)_3Si-S_3-(CH_2)_y-S_3-Si(C_6H_5)_3$ (**2**) mit $y=1-5$ flankieren die $(C_6H_5)_3Si$ -Gruppen im Falle des Pentanderivats ($y=5$) eine elfgliedrige Kette.

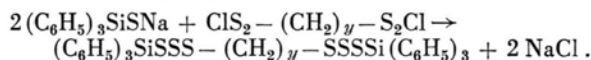
Während bei der Synthese von **1** Dichlorsulfane eingesetzt wurden, mußte bei der Darstellung von **2** von Bis(chlordisulfanyl)alkanen $ClS_2-(CH_2)_y-S_2Cl$ **3** ausgegangen werden. Durch Umsetzung der Dithiole $HS-(CH_2)_y-SH$ ³ ($y=1-5$) mit SCl_2 ließen sich die entsprechenden Verbindungen **3** gewinnen.



Bei den ersten drei Gliedern dieser Reihe von Chlorsulfanen wurde dabei nach dem für $y=1$ und 2 schon bewährten Verfahren⁴ vorgegangen: die Lösung des Dithiols in Tetrachlorkohlenstoff wurde bei $-80^\circ C$ unter Rühren mit überschüssigem Dichlormonosulfan umgesetzt. Als klare, rotgefärbte Öle verblieben nach dem Abziehen der flüchtigen Reaktionskomponenten die Methan- und Äthanverbindung von **3**. Bei der Propanverbindung mußte von einer flockigen Festschubstanz abfiltriert werden. Im Falle der Butan- und Pentan-

verbindung schließlich überwogen derartige polymere Nebenprodukte, so daß nach einem anderen Syntheseverfahren gesucht werden mußte. Bis(chlordisulfanyl)butan und -pentan fielen als bei tiefer Temperatur stabile, klare gelbe Lösungen in praktisch quantitativer Ausbeute an, wenn mit stöchiometrischen Mengen gearbeitet wurde⁵: das entsprechende mit CCl_4 verdünnte Dithiol wurde bei $-15^\circ C$ unter Rühren in eine Lösung von SCl_2 in CCl_4 eingetropft (Molverhältnis Dithiol/ SCl_2 wie 1/2). Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde im Vakuum der gelöste Chlorwasserstoff entfernt.

Die Darstellung der Verbindungen **2** gelang durch Umsetzung der Verbindungen **3** in benzolischer Lösung mit Natriumtriphenylthiosilanolat⁶.



Nach dem Abtrennen von $NaCl$ und dem Abziehen der Lösungsmittel liegen die Bis(triphenylsilyltrisulfanyl)alkane (**2**) ($y=1-5$) als Festkörper vor, die bei Raumtemperatur aus CS_2 bzw. Benzol/Petroläther umkristallisiert wurden.

y der Verb. 2	Schmp. [$^\circ C$]	Ausbeute [% d. Th.]	Analyse S	Si
1	152–154	33	Ber. 26,7 Gef. 27,5	7,8 7,6
2	105	27	Ber. 25,7 Gef. 25,5	7,6 7,5
3*	127	3	—	—
4	145	63	Ber. 25,0 Gef. 24,8	7,3 7,2
5	60	26	Ber. 24,6 Gef. 24,1	7,2 7,1

Tab. 1. Zusammenstellung von Daten der Verbindungen **2**.
 * Fehlende Analysendaten wegen zu geringer Ausbeute.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. FEHÉR, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. Köln, D-5000 Köln, Zülpicher Straße 47.

¹ 106. Mitt.: F. FEHÉR, K. GLINKA u. F. MALCHAREK, Angew. Chem., im Druck.

² F. FEHÉR u. H. GOLLER, Z. Naturforsch. **22 b**, 1224 [1967].

³ T. L. CAIRNS et al., J. Amer. chem. Soc. **74**, 3982 [1952]; CH. H. GROGAN et al., J. org. Chemistry **20**, 50 [1955].

⁴ F. FEHÉR u. W. BECHER, Z. Naturforsch. **20 b**, 1126 [1965].

⁵ F. FEHÉR u. H. KULUS, Z. anorg. allg. Chem. **364**, 241 [1969].

⁶ F. FEHÉR u. H. GOLLER, Z. Naturforsch. **22 b**, 1223 [1967].