

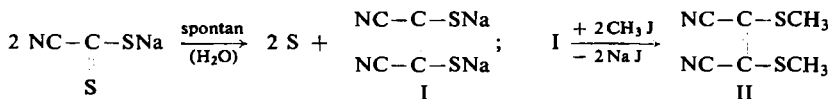
## GERHARD BÄHR und GERHARD SCHLEITZER

Beiträge zur Chemie des Schwefelkohlenstoffs und Selenkohlenstoffs, II <sup>1)</sup>DIE KONDENSIERENDE SPONTAN-ENTSCHWEFELUNG  
VON SALZEN UND ESTERN DER CYAN-DITHIOAMEISENSÄURE.  
FREIE CYAN-DITHIOAMEISENSÄURE <sup>2)</sup>Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald  
(Eingegangen am 9. Januar 1957)

Alkalisalze der Cyan-dithioameisensäure<sup>1)</sup> spalten in Lösung stöchiometrische Mengen Schwefel ab und gehen unter Knüpfung einer C=C-Doppelbindung in Di-alkalisalze des *cis*-1.2-Dimercapto-1.2-dicyan-äthens über, die bei der Alkylierung die *cis*-Diester liefern. Cyan-dithioameisensäure-ester verhalten sich analog, geben jedoch Dialkylderivate des *trans*-1.2-Dimercapto-1.2-dicyan-äthens. Das Anion der *cis*-Verbindung bildet mit Schwermetallionen Acidokomplexe. Freie Cyan-dithioameisensäure ist fest und offenbar polymer. Sie ist im Gegensatz zu ihren Salzen praktisch farblos.

A. SPONTAN-ENTSCHWEFELUNG VON SALZEN UND ESTERN  
DER CYANDITHIOAMEISENSÄURE

Wie bereits mitgeteilt<sup>1)</sup>, zersetzen sich wäßrige Lösungen der Alkalimetall-cyan-dithioformiate, NC·C(S)SMe·3 Dif<sup>3)</sup>, schon bei Raumtemperatur schnell, wobei das kräftige Rot der Lösung in helles Gelb übergeht und ein blaßgelber Bodenkörper auftritt, der als elementarer Schwefel erkannt wurde; im ganzen wurde genau 1 Gramm-atom freigesetzt. Die Lösung enthält ein hellgelbes, kristallin zu gewinnendes Natriumsalz, das nach dem Ergebnis der Totalanalyse um genau 1 Schwefelatom ärmer ist als das Ausgangsprodukt. Zur Ermittlung der Molekülgröße tauschten wir in dem neuen Salz I das Natrium mittels Methyljodids gegen Methyl aus und erhielten so ein in blaßgelben, zentimeterlangen Nadeln kristallisierendes Methylderivat (Schmp. 99–99.5°), dessen Molekulargewichtsbestimmung zur Formel C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> führte. Mithin wird bei der Spontan-Entschwefelung der Cyan-dithioformiate eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung geknüpft; es entsteht das Dinatriumsalz eines 1.2-Dimercapto-1.2-dicyan-äthens (I):



Analog verläuft die Reaktion in Chloroform-Lösung; hier besteht der Bodenkörper aus einem Gemisch von Schwefel und (vorwiegend) Natriumsalz (I), das sich mit siedendem Methanol herauslösen läßt und bei der Umsetzung mit Methyljodid ein

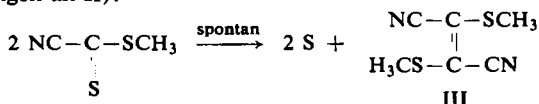
<sup>1)</sup> I. Mitteil.: G. BÄHR und G. SCHLEITZER, Chem. Ber. **88**, 1771 [1955].

<sup>2)</sup> Teilauszug aus der Dissertat. G. SCHLEITZER, Univ. Greifswald 1956.

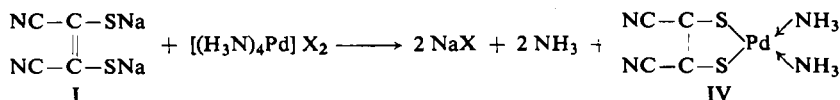
<sup>3)</sup> Das Kristall-Dimethylformamid (abgekürzt Dif) wird beim Spontanzerfall als solches frei und wird, weil an der weiteren Umsetzung unbeteiligt, bei den nachfolgenden Formulierungen weggelassen.

Dimethylderivat liefert, das nach Schmp., Kristallform, Zusammensetzung und Molekulargröße mit II identisch ist.

Die bislang nicht rein isolierbaren Ester der Cyan-dithioameisensäure, z. B. der rote, ölige Methylester, spalten bei ihrem raschen Spontanzerfall wie die Salze genau 1 Grammatom Schwefel pro Mol ab, wobei im Falle des Methylesters ein gelbes krist. Methylderivat (III) von gleicher Zusammensetzung und Molekulargröße wie II entsteht, das aber bereits bei 78° zu schmelzen beginnt (dieses Produkt enthält stets noch kleine Mengen an II):

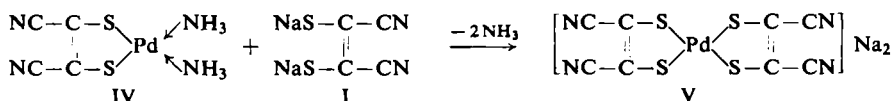


Die nach ihrer gleichen Zusammensetzung und Molekulargröße als Isomere erkannten Verbindungen II und III sind offenbar die *cis*-(II) bzw. *trans*-Form (III) des 1.2-Bis-methylmercapto-1.2-dicyan-äthens. Eine Bestimmung der Dipolmomente (gemessen in Benzol) ergab für II  $\mu = 4.65 \pm 0.08$  D, für III  $\mu = 3.86 \pm 0.08$  D, und durch Bestrahlen der siedenden methanolischen Lösung von III mit UV-Licht gelang die Überführung in Verbindung II; beide Befunde erweisen II als *cis*- und III als *trans*-Form. Für das Vorliegen der *cis*-Form in den Salzen I sprechen zudem komplexchemische Argumente: Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes I mit Tetrammin-palladium(II)-Salzlösung fällt zunächst der olivfarbige Komplex IV, das [1.2-Dicyan-äthen-1.2-dithiolo]-diammin-palladium(II), aus:

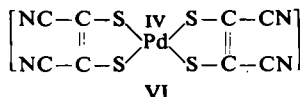


Da Pd<sup>II</sup> zu den Ionen mit ganz vorwiegend ebener Viererkoordination gehört, wäre bei Vorliegen des Natriumsalzes in der *trans*-Form nur ein hochmolekularer Komplex möglich.

IV löst sich glatt im Überschuß von heißer I-Lösung unter Ammoniakabspaltung zum tiefgrünen, löslichen Acidokomplex V, dem Dinatrium-bis-[1.2-dicyan-äthen-1.2-dithiolo]-palladat(II), auf:



V läßt sich in ein Silbersalz (V, Ag statt Na) überführen, das mit Jod in Alkohol zum schwarzbraunen Bis-[1.2-dicyan-äthen-1.2-dithiolo]-palladium(IV), einem Nicht-elektrolyten von einfacher Molekulargröße (VI), oxydierbar ist<sup>4)</sup>.



Diese Reaktionsfolge ist nur mit einer *cis*-Form von I verträglich.

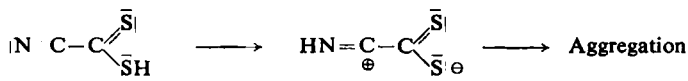
4) G. BÄHR und H. BIELING, noch nicht abgeschlossene Untersuchung.

In entsprechender Weise wie die Methylverbindungen II und III ließen sich die *p*-Bromphenacylderivate gewinnen: 1.2-Bis-[*p*-bromphenacyl-mercapto]-1.2-dicyan-äthen, farblose Nadeln vom Zers.-P. > 205°, entsteht sogleich unter Schwefelabscheidung bei der Umsetzung von Alkali-cyan-dithioformiat mit *p*-Bromphenacylbromid in Methanol. Die auf beiden Wegen erhaltenen, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwerlöslichen Formen zeigen kaum noch Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften, so daß eine sterische Isomerie mindestens zweifelhaft erscheint. Über die zahlreichen Schwermetallsalze und Acidokomplexe des 1.2-Dimercapto-1.2-dicyan-äthens soll demnächst im Zusammenhang berichtet werden (mit H. BIELING). Bemerkenswert ist die Unbeständigkeit des freien Endithiols; beim Ansäuern der mit Äther überschichteten wäßrigen Lösungen seiner Salze färbt sich zwar anfänglich der Äther rot, aber binnen Sekunden entstehen braune, unlösliche Schmierer.

#### B. FREIE CYAN-DITHIOAMEISENSÄURE, $[\text{NC} \cdot \text{C}(\text{S})\text{SH}]_x$

Im Gegensatz zu den meisten der bekannten Dithiocarbonsäuren ist Cyandithioameisensäure praktisch farblos und relativ beständig. Sie entsteht als weißliche, feste Ausscheidung beim Versetzen der roten Lösung eines ihrer Alkalisalze in nichtwäßrigem Lösungsmittel (wäßrige Lösungen dieser Salze zersetzen sich zu rasch, s. o.) mit verdünnter starker Säure, z. B. Salzsäure. Die so abgeschiedene „Säure“ ist mikrokristallin und nicht löslich in Wasser; über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, zersetzt sie sich oberhalb von 110° unter Braunfärbung (Mikroheiztisch). In basischen Lösungen bzw. Lösungsmitteln löst sie sich mit der roten Farbe ihrer Salze; mit Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung gibt die Säure die charakteristischen großen, braunen Kristalle des bereits beschriebenen Tetraäthylammonium-cyan-dithioformiates<sup>2)</sup>. Auch Dimethylformamid sowie Acetonitril lösen die Verbindung teilweise in der Wärme, doch tritt hierbei Zersetzung unter Schwefelabspaltung ein.

Infolge dieses Verhaltens konnten bisher keine Molekulargewichtsbestimmungen an der Säure vorgenommen werden; es ist anzunehmen, daß die Verbindung im festen Zustande polymer ist, wobei wohl unter Protonwanderung ein zwitterionisches Imidocarbeniumsalz entsteht, das sich entweder linear oder cyclisch aggregiert:



Die Entscheidung hierüber muß einer Gitterstruktur-Untersuchung vorbehalten bleiben. Anscheinend unzersetzt löst sich Cyan-dithioameisensäure zu gewissem Betrage in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe; die Frage, ob und in welcher Richtung hierbei Protonenübergang stattfindet, beschäftigt uns noch.

Die Analogielosigkeit der Reaktionsweise von Cyan-dithioformiaten gegenüber formelverwandten Verbindungen zeigt sich nach dem Dargelegten in zweifacher Hinsicht: Erstens in der vollkommen erloschenen Trimerisierungstendenz der Cyan-gruppe (vgl. Cyanameisenester, Cyanhalogenide!), zweitens in der auffälligen Labilität der Dithiocarboxy-Gruppe, vor allem auch der veresterten.

Herrn H. BIELING gilt für die Durchführung von Analysen, Herrn Dipl.-Chem. E. SCHOLZ für die Bestimmung von Dipolmomenten unser bester Dank.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Dinatriumsalz des cis-1.2-Dimercapto-1.2-dicyan-äthens (cis-1.2-Dicyan-äthen-dithiols-(1.2)) (I)*: Man löst 34,5 g Natrium-cyan-dithioformiat-3Dif<sup>2)</sup> in 110 ccm Chloroform und filtriert die tiefbraunrote Lösung. Nach 4–5 täg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird der Rückstand (I + Schwefel) abzentrifugiert, mit Chloroform und Äther gewaschen, I mit möglichst wenig siedendem Methanol extrahiert. Die klar filtrierte Lösung wird noch etwas eingeeengt und durch Abkühlen auf  $-20^{\circ}$  (Eis/Salzsäure-Kühlbad) und Zugabe von Äther zur Kristallisation gebracht. I wird 2 bis 3 mal aus Äthanol-Isopropylalkoholmischung (1:1) umkristallisiert (evtl. unter Zusatz von etwas Äther nach dem Abkühlen der Lösung) und i. Vak. mehrere Stdn. bei etwa  $80^{\circ}$  gewichtskonstant getrocknet. Zitronengelbe Kriställchen, leicht löslich in Wasser, Methanol, gut lösl. in Äthanol, wenig in Isopropylalkohol, nicht lösl. in Äther, Benzol, Chloroform. Zersetzt sich beim Erhitzen auf  $300^{\circ}$  ohne zu schmelzen (Dunkelfärbung).

$\text{Na}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (186.2) Ber. C 25.81 N 15.05 S 34.45 Na 24.70  
Gef. C 25.72, 25.69 N 14.98, 14.90 S 34.23, 34.28 Na 24.90, 24.76

2. *Gewinnung von I durch Spontan-Entschwefelung in wäßriger Lösung*: Man löst 34,5 g Natrium-cyan-dithioformiat-3Dif in 300 ccm Wasser; nach wenigen Min. beginnt die tiefbraunrote Lösung sich zu trüben (Schwefelabscheidung). Nach ca. 24 Stdn. wird die nun gelbe Lösung filtriert (G4-Fritte oder hartes Papierfilter). Mitunter flockt nach einiger Zeit noch ein wenig kolloid gelöster Schwefel aus. Ausb. an ausgeschiedenem Schwefel im Durchschnitt 98,9% d. Th. Die so erhaltene Lösung ist zur Darstellung von Schwermetallsalzen des cis-1.2-Dimercapto-1.2-dicyan-äthens und deren Acidokomplexen ohne weiteres verwendbar.

3. *Disilbersalz des cis-1.2-Dimercapto-1.2-dicyan-äthens*

a) 0,9 g analysenreines Natriumsalz I, erhalten durch Zerfall von Na-Cyan-dithioformiat in Chloroform, werden in 100 ccm Wasser gelöst, das Silbersalz durch Zutropfen von 1,7 g Silbernitrat, gelöst in 100 ccm Wasser, unter Rühren gefällt. Die zuerst ausfallenden Anteile lösen sich zunächst im Überschuß von I unter Komplexbildung. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, 2 mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Orangefarbiges Pulver, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, löslich im (I)-Überschuß.

$\text{Ag}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (355.9) Ber. C 13.50 N 7.87 S 18.02 Ag 60.62  
Gef. C 13.50, 13.55 N 7.87, 7.89 S 18.04, 17.93 Ag 60.62, 60.41

Silber wurde nach Aufschluß der Probe mit konz. Schwefelsäure und 30-proz. Wasserstoffperoxyd als Chlorid bestimmt, Schwefel nach CARRUS.

b) Die nach 2. (s. o.) aus wäßr. Lösung von Natrium-cyan-dithioformiat erhaltene Lösung von I wird mit der äquivalenten Menge wäßr. Silbernitratlösung gefällt und das erhaltene orangefarbige Silbersalz, wie unter a) beschrieben, weiterbehandelt.

$\text{Ag}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (355.9) Ber. C 13.50 N 7.87 S 18.02 Ag 60.62  
Gef. C 13.49 N 7.96 S 17.89 Ag 60.59

Die nach a) und b) erhaltenen Silbersalze sind identisch.

4. *[cis-1.2-Dicyan-äthen-1.2-dithiolo]-diammin-palladium(II) (IV)*: Zur Lösung von 450 mg Natriumsalz I in ca. 50 ccm Wasser läßt man unter Rühren die äquivalente Menge einer wäßr. Tetrammin-palladium(II)-nitrat-Lösung zutropfen, zentrifugiert die Fällung ab, wäscht 3 mal mit Wasser und trocknet i. Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Olivfarbiges Pulver, löslich in heißer I-Lösung unter Ammoniakabgabe (Komplexbildung, s. S. 439), löslich in Dimethylformamid.

$\text{PdC}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2$  (280.9) Ber. C 17.10 H 2.15 N 19.94 Pd 37.98  
Gef. C 17.21, 17.25 H 2.36 N 20.16 Pd 37.74

Palladium wurde nach mehrfachem Abbrauchen der Probe mit Königswasser als Palladium(II)-dimethylglyoximat bestimmt.

### 5. *cis*-1.2-Bis-methylmercapto-1.2-dicyan-äthen (II)

a) Zur Lösung von 9.3 g *Natriumsalz I* in ca. 30 ccm Methanol läßt man unter Kühlen und Rühren 15 g *Methyljodid* zutropfen, entfernt danach das Rührwerk, kühlt auf  $-20^{\circ}$ , saugt das Kristallisat ab und kristallisiert aus Alkohol um. Blaßgelbe zentimeterlange, platte Nadeln, löslich in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser oder aliphat. Kohlenwasserstoffen. Schmp.  $99-99.5^{\circ}$  (Mikroheiztisch; Sinterbeginn bei  $96^{\circ}$ ), Rohausb. 6.5 bis 7 g (ca. 80% d. Th.).

$C_6H_6N_2S_2$  (170.3) Ber. C 42.32 H 3.55 N 16.46 S 37.67  
 Gef. C 42.55, 42.37 H 3.64, 3.54 N 16.68, 16.18 S 37.37  
 Mol.-Gew. 168.3, 165.4 (kryoskop. i. Benzol)

Bei der wie üblich durchgeführten Verbrennung lagen die Kohlenstoffwerte stets zu hoch — wohl infolge Bildung von Stickoxyden, zu deren Bindung ein Absorptionsröhrchen mit Hydroxylaminphosphat vor das  $CO_2$ -Absorptionsröhrchen geschaltet wurde<sup>5)</sup>. Die Schwefelbestimmung erfolgte hier nach GROTE-KREKELER, da der Aufschluß nach CARIUS nur wenig Schwefel in Sulfat überführte (Bildung sehr resistenter Sulfonsäuren!).

b) Die nach 2. (s. S. 441) erhaltene wäßrige Lösung von *I* wird vom Schwefel abfiltriert, unter Zusatz von 15 g *Methyljodid* 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt. Das entstandene Kristallisat wird abfiltriert, aus wenig Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Schmp.  $99-99.5^{\circ}$ , Rohausb. 7.6 g (90% d. Th.).

$C_6H_6N_2S_2$  (170.3) Ber. C 42.32 H 3.55 Gef. C 42.30 H 3.38

6. *trans*-1.2-Bis-methylmercapto-1.2-dicyan-äthen<sup>6)</sup> (III): Man setzt 5 g *Natriumcyanid* mit 7.6 g *Schwefelkohlenstoff* in 30 ccm *Dimethylformamid* um<sup>2)</sup>, löst das Reaktionsprodukt in 30 ccm Methanol und methyliert unter Kühlen und kräftigem Rühren durch Zutropfen von 15 g *Methyljodid*. Die anfänglich rotbraune Lösung wird tiefrot. Nach ca. 15 Min. verdünnt man die Reaktionsmischung mit 1 l Wasser, worauf die rote Farbe des Cyan-dithioameisensäure-methylesters unter Abscheidung eines gelben Niederschlages (Gemisch von III und Schwefel) verschwindet. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, löst III mit möglichst wenig Methanol heiß heraus und filtriert. Nach Abkühlen auf  $-20^{\circ}$  kristallisiert III aus, das noch 2 bis 3 mal aus wenig Äthanol umkristallisiert wird. Geruchlose, zitronengelbe Nadelchen. Löslichkeitsverhalten ähnlich II. Schmelzbeginn bei  $77-78^{\circ}$ , die Hauptmenge ist bei  $83-84^{\circ}$  durchgeschmolzen, die letzten Anteile schmelzen bis  $99^{\circ}$  (Schmp. von II).

$C_6H_6N_2S_2$  (170.3) Ber. C 42.32 H 3.55 N 16.46 S 37.67  
 Gef. C 42.28, 42.63 H 3.37, 3.74 N 16.39, 16.69 S 37.36  
 Mol.-Gew. 167.1, 164.2 (kryoskop. i. Benzol)

7. *Photochemische Umwandlung von III in II*: Eine siedende Lösung von 5 g *trans*-1.2-Bis-methylmercapto-1.2-dicyan-äthen in 15 ccm Methanol wird 15 bis 20 Stdn. mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die nach dem Abkühlen ausfallende Substanz kristallisiert man aus Äthanol um: Schmp.  $99-99.5^{\circ}$  (nach vorangegangener Sinterung).

Ber. C 42.32 H 3.55 Gef. C 42.25 H 3.40

8. *Bestimmung der Dipolmomente von II und III* (ausgeführt von E. SCHOLZ): Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (gemessen an Lösungen von II und III in Benzol)

<sup>5)</sup> C. K. GROSS und G. F. WRIGHT, *Analytic. Chem.* 26, 886 [1954].

<sup>6)</sup> Die nach dieser Vorschrift erhaltene Verbindung enthält stets noch geringe Anteile an *cis*-Verbindung.

diente ein DK-Meter nach OEHME; die Brechungsexponenten der Lösungen wurden mit einem ABBE-Refraktometer bestimmt. Die Berechnung der Momente  $\mu$  erfolgte nach der Gleichung:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = 1.15 \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{9kT} \cdot \mu^2$$

$\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante;  $n$  = Brechungsexponent;  $\rho$  = Dichte der Lösung;  $M$  = Molekulargewicht. Man erhielt für  $\mu_{III}$  :  $3.86 \pm 0.08$  D;  $\mu_{II}$  :  $4.65 \pm 0.08$  D.

#### 9. 1.2-Bis-[*p*-bromphenacyl-mercapto]-1.2-dicyan-äthen

a) durch Alkylierung von 1: Zur filtrierten Lösung von 1.8 g I in 40 ccm Methanol gibt man in einem Guß die 30 bis 40° warme Lösung von 5.6 g *p*-Bromphenacylbromid in 150 ccm Methanol. Der Kolbeninhalt erstarrt sofort zu einer gelben, festen Masse, die man absaugt, mit Methanol wäscht, 2 bis 3 mal aus Benzol umkristallisiert und i. Vak. bei 80° trocknet. Farblose, verfilzte Nadeln, unlöslich in den meisten organ. Medien, wenig löslich in Benzol. Zers. oberhalb von 205° (Mikroheiztisch).

b) direkt aus Natrium-cyan-dithioformiat: Zur Lösung von 6.8 g Natrium-cyan-dithioformiat · 3 Dif in 40 ccm Methanol gibt man in einem Guß 5.6 g *p*-Bromphenacylbromid, gelöst in 150 ccm 30 bis 40° warmem Methanol. Das sogleich ausfallende Reaktionsprodukt wird, wie unter a) beschrieben, weiter behandelt. Farblose Nadeln, die sich oberhalb von 205° zersetzen.



Ber. C 44.79 H 2.26 N 5.22 S 11.96

Gef. C 44.63, 45.23 H 2.25, 2.45 N 5.26, 5.29 S 11.77 (dargest. nach 9. a))

Gef. C 44.66, 44.41 H 2.32, 2.49 N 5.21 S 11.92 (dargest. nach 9. b))

10. Cyan-dithioameisensäure: 34.5 g Natrium-cyan-dithioformiat · 3 Dif löst man in 500 ccm Methanol, läßt 10 ccm konz. Salzsäure zutropfen, verdünnt mit 30 ccm Wasser und rührt noch ca. 20 Minuten. Die ausgeschiedene Säure wird abfiltriert, mit Methanol, Wasser, wieder Methanol, zuletzt mit Äther gewaschen, i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Nahezu farblose, mikrokristalline Substanz, die nach längerer Zeit graubraun wird. Löslich in ausgesprochen basischen Lösungsmitteln mit roter Farbe, mit gleicher Farbe auch in konz. Schwefelsäure, ferner in warmem Dimethylformamid und in Acetonitril unter Zersetzung. Zersetzt sich oberhalb von 110° (Braunfärbung).

$C_2HNS_2$  (103.2) Ber. C 23.28 H 0.98 N 13.58 S 62.16

Gef. C 23.10, 22.80 H 0.96 N 13.68, 13.60 S 62.51, 62.02