

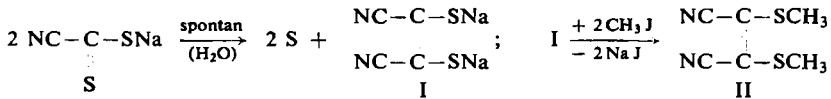
GERHARD BÄHR und GERHARD SCHLEITZER

Beiträge zur Chemie des Schwefelkohlenstoffs und Selenkohlenstoffs, II¹⁾DIE KONDENSIERENDE SPONTAN-ENTSCHWEFELUNG
VON SALZEN UND ESTERN DER CYAN-DITHIOAMEISENSÄURE.
FREIE CYAN-DITHIOAMEISENSÄURE²⁾Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald
(Eingegangen am 9. Januar 1957)

Alkalosalze der Cyan-dithioameisäure¹⁾ spalten in Lösung stöchiometrische Mengen Schwefel ab und gehen unter Knüpfung einer C=C-Doppelbindung in Di-alkalosalze des *cis*-1.2-Dimercapto-1.2-dicyan-äthens über, die bei der Alkylierung die *cis*-Diester liefern. Cyan-dithioameisäure-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-dithioameisäure 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 mitgeteilt¹⁾, zersetzen sich wässrige Lösungen der Alkalimetall-cyan-dithioformate, NC-C(S)SMe₃Dif³⁾, 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 Methyllderivat (Schmp. 99–99.5°), dessen Molekulargewichtsbestimmung zur Formel C₆H₆N₂S₂ führte. Mithin wird bei der Spontan-Entschwefelung der Cyan-dithioformate eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung geknüpft; es entsteht das Dinatriumsalz eines 1.2-Dimercapto-1.2-dicyan-äthens (I):

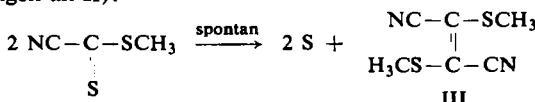


Analog verläuft die Reaktion in Chloroform-Lösung; hier besteht der Bodenkörper aus einem Gemisch von Schwefel und (vorwiegend) Natriumsalz (I), das sich mit siedendem Methanol herauslösen lässt und bei der Umsetzung mit Methyljodid ein

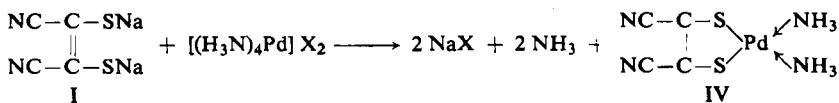
¹⁾ I. Mitteil.: G. BÄHR und G. SCHLEITZER, Chem. Ber. 88, 1771 [1955].²⁾ Teilauszug aus der Dissertation. G. SCHLEITZER, Univ. Greifswald 1956.³⁾ Das Kristall-Dimethylformamid (abgekürzt Dif) wird beim Spontanzerfall als solches frei und wird, weil an der weiteren Umsetzung unbeteiligt, bei den nachfolgenden 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):

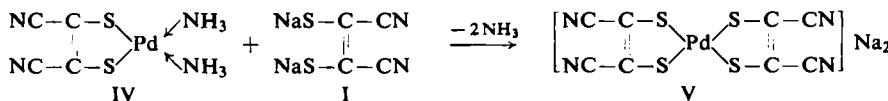


Die nach ihrer gleichen Zusammensetzung und Molekulargröße als Isomere erkannten Verbindungen II und III sind offenbar die *cis*-(II) bzw. *trans*-Form (III) des 1.2-Bis-methylmercapto-1.2-dicyan-äthens. Eine Bestimmung der Dipolmomente (gemessen in Benzol) ergab für II $\mu = 4.65 \pm 0.08$ D, für III $\mu = 3.86 \pm 0.08$ 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:

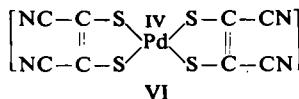


Da Pd^{II} zu den Ionen mit ganz vorwiegend ebener Viererkoordination gehört, wäre bei Vorliegen des Natriumsalzes in der *trans*-Form nur ein hochmolekularer Komplex möglich.

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 ist⁴⁾.



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

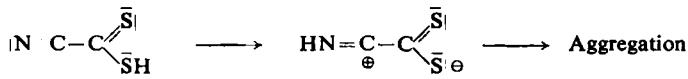
4) G. BÄHR und H. BIELING, noch nicht abgeschlossene Untersuchung.

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 Schmieren.

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

Im Gegensatz zu den meisten der bekannten Dithiocarbonsäuren ist Cyan-dithioameisensäure praktisch farblos und relativ beständig. Sie entsteht als weißliche, feste Ausscheidung beim Versetzen der roten Lösung eines ihrer Alkalosalze 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 P_2O_5 getrocknet, zersetzt sie sich oberhalb von 110° unter Braunkärfbung (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-dithioformiates²⁾. 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 Zustand 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 unersetzt 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 Analogiesigkeit der Reaktionsweise von Cyan-dithioformiaten gegenüber formelverwandten Verbindungen zeigt sich nach dem Dargelegten in zweifacher Hinsicht: Erstens in der vollkommen erloschenen Trimerisierungstendenz der Cyangruppe (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))

(1): Man löst 34.5 g *Natrium-cyan-dithioformiat-3Dif*²⁾ in 110 ccm Chloroform und filtriert die tiefbraunrote Lösung. Nach 4—5 Tagen. 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 eingeeckt und durch Abkühlen auf —20° (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 Std. bei etwa 80° gewichtsconstant getrocknet. Zitronengelbe Kriställchen, leicht löslich in Wasser, Methanol, gut lös. in Äthanol, wenig in Isopropylalkohol, nicht lös. in Äther, Benzol, Chloroform. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 300° 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 Std. 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 P_2O_5 getrocknet. Orange-farbiges 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 CARIUS.

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 P_2O_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 Abrauchen 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 Röhren 15 g *Methyljodid* zutropfen, entfernt danach das Rührwerk, kühlt auf -20° , 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° (Mikroheiztisch; Sinterbeginn bei 96°), 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 Absorptionsröhren mit Hydroxylaminphosphat vor das CO_2 -Absorptionsröhren geschaltet wurde⁵⁾. Die Schwefelbestimmung erfolgte hier nach GROTE-KREKELER, da der Aufschluß nach CARIUS nur wenig Schwefel in Sulfat überführte (Bildung sehr resisterter 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°, 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-äthen⁶⁾ (III): Man setzt 5 g *Natriumcyanid* mit 7.6 g *Schwefelkohlenstoff* in 30 ccm *Dimethylformamid* um²⁾, löst das Reaktionsprodukt in 30 ccm Methanol und methyliert unter Kühlen und kräftigem Röhren 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-dithioameinsäure-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° kristallisiert *III* aus, das noch 2 bis 3 mal aus wenig Äthanol umkristallisiert wird. Geruchlose, zitronengelbe Nadelchen. Löslichkeitsverhalten ähnlich *II*. Schmelzbeginn bei 77–78°, die Hauptmenge ist bei 83–84° durchgeschmolzen, die letzten Anteile schmelzen bis 99° (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° (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)

5) C. K. GROSS und G. F. WRIGHT, Analytic. Chem. 26, 886 [1954].

6) 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 μ erfolgte nach der Gleichung:

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

ϵ = Dielektrizitätskonstante; n = Brechungsexponent; ρ = Dichte der Lösung; M = Molekulargewicht. Man erhielt für μ_{III} : $3.86 \pm 0.08 \text{ D}$; μ_{II} : $4.65 \pm 0.08 \text{ D}$.

9. 1,2-Bis-[*p*-bromphenacyl-mercapto]-1,2-dicyan-äthen

a) durch Alkylierung von I: 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·3Dif 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·3Dif löst man in 500 ccm Methanol, läßt 10 ccm konz. Salzsäure zutropfen, verdünnt mit 30 ccm Wasser und röhrt 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