

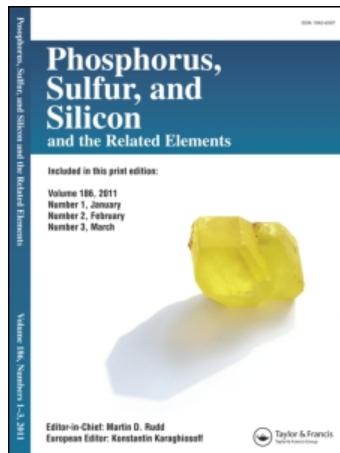
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Synthese von 2,4-Dibrom-3-Thiapentan

Eckhard Weissflog^a; Max Schmidt^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, Würzburg, Deutschland

To cite this Article Weissflog, Eckhard and Schmidt, Max(1978) 'Synthese von 2,4-Dibrom-3-Thiapentan', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 3, 383 — 384

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069853

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069853>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SHORT COMMUNICATION

Synthese von 2,4-Dibrom-3-Thiapentan

ECKHARD WEISSFLOG und MAX SCHMIDT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland,
D-8700 Würzburg, Deutschland*

(Received September 28, 1977)

The reaction of bromine with trimeric thioacetic aldehyde leads to the formation of the title compound which may be used as starting material for the synthesis of new methyl-substituted cyclic and linear thioalkanes.

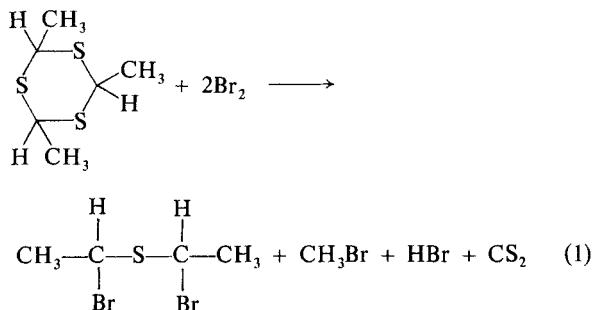
In früheren Untersuchungen machten wir die Beobachtung, daß eine ganze Reihe von thioorganischen Verbindungen sehr gut mit Brom reagieren. Besonders ringförmige oligomere Thioformaldehyde und Polymethylensulfid bilden mit Brom das sehr stabile Bis-brommethylsulfid. Wir berichteten kürzlich über die Reaktion von s-Trithian mit Brom.¹

Bei Verwendung von Trithioacetaldehyd konnten wir nun eine weitere interessante bifunktionelle halogenierte thioorganische Verbindung, das 2,4-Dibrom-3-thiapentan, darstellen und in reiner Form isolieren. Dieses Produkt kann als Ausgangsverbindung in der Synthese methylsubstituierter cyclischer oder kettenförmiger Thiaalkane eingesetzt werden.

DARSTELLUNG VON 2,4-DIBROM-3-THIAPENTAN

Fester Trithioacetaldehyd wurde unter Schutzgasatmosphäre und bei Eiskühlung mit der entsprechenden Menge Brom versetzt. Die entstehende braune ölige Mischung wurde bis zur Entstehung kohleartiger Zersetzungspunkte erhitzt. Zu diesem Zeitpunkt erschienen leichter flüchtige Kondensate (z.B. CS₂) farblos.

Bei der anschließenden Destillation im Vakuum konnte reines 2,4-dibrom-3-thiapentan als schwach gelb gefärbte ölige Flüssigkeit isoliert werden. Der Reaktionsmechanismus kann wie folgt formuliert werden:



Von den Nebenprodukten konnten Bromwasserstoff (Nebelbildung an der Luft) und CS₂ (leicht abdestillierbare Komponente) eindeutig nachgewiesen werden. Die Anwesenheit der Methylgruppen macht Folge- bzw. Nebenreaktionen möglich. Dies führt zu einer Verringerung der Ausbeute im Vergleich zur Reaktion von s-Trithian mit Brom.¹ Auch das reine Produkt selbst zersetzt sich wesentlich schneller als Bis-brommethylsulfid. Dabei laufen mit großer Wahrscheinlichkeit intra- bzw. intermolekulare Folgereaktionen ab, die mit HBr-Abspaltung verbunden sind.

Die Beständigkeit der bei der Reaktion von thioorganischen Verbindungen mit Brom gebildeten Produkte dürfte das Hauptkriterium für die Möglichkeit sein, diese allgemein als oxidative C-S-C-Kettenspaltung zu bezeichnende Reaktion zur Synthese weiterer interessanter zweifach halogenierter schwefelhaltiger Verbindungen einzusetzen.

SPEKTROSKOPISCHE IDENTIFIZIERUNG

Die Struktur der vorliegenden Verbindung konnte außer durch die Elementaranalyse auch durch $^1\text{H-NMR}$ -, infrarot- und massenspektroskopische Untersuchungen eindeutig belegt werden.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (5%ige Lösung in CS_2 ; TMS extern)

Methylprotonen: Doublett; $\delta = 2,04$ ppm;

Methinprotonen: Quartett; $\delta = 5,36$ ppm;

relative Intensitäten wie 3:1; $J_{\text{CH}_3-\text{CH}} = 7$ Hz.

IR-Spektrum (Reinsubstanz zwischen KBr-Platten): 2990, 2980, 2925, 2855, 2425, 2320, 1725, 1590, 1450, 1440, 1380, 1275, 1255, 1175, 1065, 1035, 965, 895, 790, 695, 660, 640, 580, 540, 530, 435 und 390 cm^{-1} . Die C—H- bzw. CH_3 -Valenzschwingungsbanden erscheinen sauber getrennt.

Massenspektrum: Massenpeak bei 248 ME (M^+); weitere charakteristische Peaks bei 167 ME = $\text{M}^+ \text{-HBr}$ sowie bei 86 ME = $\text{M}^+ \text{-2HBr}$.

EXPERIMENTELLER TEIL

Trithioacetaldehyd: Verwendet wurde das Gemisch aus α - und β -Trithioacetaldehyd das entsteht, wenn man in eiskühlte konzentrierte Salzsäure unter Rühren und Sättigen mit Schwefelwasserstoff langsam Acetaldehyd eintropft. Das Rohprodukt wird noch zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Das gereinigte Gemisch hat einen Schmelzbereich von 80–110°C.

2,4-Dibrom-3-thiapentan: 18 g (0,1 Mol) Trithioacetaldehyd werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 36 g (0,2 Mol = 11,47 ml) Brom versetzt. Dann wird mit aufgesetztem Rückflußkühler unter Stickstoffatmosphäre solange erhitzt, bis das Kondensat farblos wird. Die braunschwarze Mischung wird dann über eine Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert. 2,4-Dibrom-3-thiapentan geht als erste Fraktion in Form eines farblosen, bisweilen schwach gelb gefärbten leicht beweglichen Öls über. $K_{p,4} = 70\text{--}72^\circ\text{C}$; $nD^{20} = 1,5563$; Ausbeute = 40% (9,92 g).

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

1. E. Weißflog und M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.