

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>

### DARSTELLUNG VON MERCAPTOTHIOETHERN UND BIS-MERCAPTOTHIOETHERN DURCH SPALTUNG VON THIOETHERN MIT NATRIUM IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

Eckhard Weissflog<sup>a</sup>; Max Schmidt<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, Würzburg

**To cite this Article** Weissflog, Eckhard and Schmidt, Max(1979) 'DARSTELLUNG VON MERCAPTOTHIOETHERN UND BIS-MERCAPTOTHIOETHERN DURCH SPALTUNG VON THIOETHERN MIT NATRIUM IN FLÜSSIGEM AMMONIAK', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 6: 3, 453 — 455

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086647908069905

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908069905>

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.

# DARSTELLUNG VON MERCAPTOTHIOETHERN UND BIS-MERCAPTOTHIOETHERN DURCH SPALTUNG VON THIOETHERN MIT Natrium IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

ECKHARD WEISSFLOG und MAX SCHMIDT

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

(Received September 28, 1978)

Die Spaltung von *s*-Trithian, Trithioacetaldehyd,  $(\text{CH}_2\text{S})_n$  und  $(\text{CH}_2\text{S}_2)_n$  mit Natrium in flüssigem Ammoniak liefert Mercaptothioether und Bis-Mercaptothioether nach einem allgemein anwendbaren Reaktionsprinzip. Beschrieben wird die Synthese von 2,4-Dithiapentane-1-thiol (1), 2-Thiopropane-1-thiol (2), 2-Mercapto-3-thiapentane (4) und Bis-mercapto-dimethylsulfid (6).

The cleavage of *s*-trithiane, trithio acetic aldehyde,  $(\text{CH}_2\text{S})_n$  and  $(\text{CH}_2\text{S}_2)_n$  by sodium in liquid ammonia leads to the formation of mercapto thioethers and bis-mercapto thioethers according to a general reaction principle. Described is the synthesis of 2,4-dithiapentane-1-thiole (1), 2-thiopropane-1-thiole (2), 2-mercapto-3-thiapentane (4) and bis-mercapto dimethyl sulfide (6).

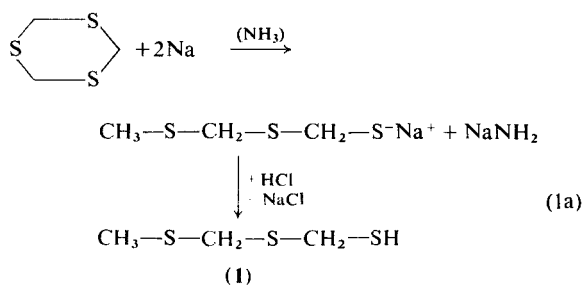
## EINLEITUNG

Deutliche Wechselwirkungen, deren Natur noch nicht endgültig aufgeklärt ist, bedingen ein relativ gute Löslichkeit oligomerer Thioaldehyde in Wasser und wasserähnlichen Lösungsmitteln. Sie ermöglicht beispielsweise die Bildung von Addukten cyclischer Thioether mit verschiedenen Metallsalzen.<sup>1</sup> Auch Reaktionen in flüssigem Ammoniak werden dadurch wesentlich erleichtert. In der vorliegenden Arbeit wird über die Spaltung von cyclischen Thioethern in Ammoniaklösungen mit Natrium berichtet. Sie führt unter Spaltung von C—S—C-Bindungen (wie dies bei offenkettigen Thioethern prinzipiell schon lange bekannt ist<sup>2</sup>) zu Mercaptanen und Bis-mercaptanen, die teilweise neu sind, oder aber sonst nur viel schwieriger erhalten werden können. Sie dienen uns als Ausgangsmaterialien zur Synthese neuer kettenförmiger und ringförmiger Schwefelverbindungen.

## SPALTUNG VON *S*-TRITHIAN

Versetzt man eine Suspension von *s*-Trithian in flüssigem Ammoniak portionsweise mit Natrium, so verschwindet die entstehende blaue Farbe zunächst langsam, nach Zufügen etwa eines Äquivalents Natrium pro Ringmolekül recht schnell; es bilden

sich klare, farblose Lösungen, aus denen bei Zugabe weiteren Natriums farblose, kristalline Niederschläge ausfallen. Es können mehr als drei Äquivalente Natrium zugesetzt werden, ohne daß die blaue Farbe bestehen bleibt. Die reduktive C—S-Spaltung läuft offenbar bis zu den kürzesten Bruchstücken (Natriummethylmercaptid) ab. Nach Entfernen des Ammoniaks bleiben stabile, schuppig kristalline Feststoffe zurück. Diese können durch Behandeln mit Säure in die freien Mercaptane überführt werden. Je nach Menge des eingesetzten Natriums werden unterschiedliche Produktgemische isoliert, aus denen die reinen Verbindungen, im wesentlichen zwei Thioalkylmercaptane (1 und 2) unterschiedlicher Kettenlänge, durch fraktionierte Destillation gewonnen werden. Die Abbaureaktion kann folgendermaßen formuliert werden:





EIGENSCHAFTEN DER IN REINER FORM ISOLIER-  
TEN VERBINDUNGEN

**2,4-Dithiapentan-1-thiol, (1)** farblose, leichtbewegliche, widerlich riechende Flüssigkeit,  $\text{Sdp}_{0,2} = 50^\circ\text{C}$ , Ausbeute max. 62%, bezogen auf  $(\text{CH}_2\text{S})_3$ .

Analysen: C Gef. 26,20 (Ber. 25,75); H 6,14 (5,71)%; Molekulargewicht(osmometrisch) 139 (140) für  $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_3$ .

Infrarotspektrum: 2980, 2910, 2855, 2835, 2540, 2280, 2190, 2120, 2020, 1520, 1430, 1385, 1320, 1230, 1200, 1175, 1140, 970, 825, 745, 700, 655, und  $640\text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (als ca. 5%-ige Lösung in  $\text{CS}_2$ ; TMS extern)  $\text{S-H}$  (T)  $\delta = 2,08\text{ ppm}$ ;  $\text{CH}_3$  (S)  $\delta = 2,35\text{ ppm}$ ;  $\alpha\text{-CH}_2$  (D)  $\delta = 4,00\text{ ppm}$  ( $J_{\text{CH}_2\text{-SH}} = 8\text{ Hz}$ );  $\beta\text{-CH}_2$  (S)  $\delta = 4,05\text{ ppm}$ . Intensitäten wie T:S:D:S = 1:3:2:2.

Massenspektrum: Molpeak bei 138 Masseneinheiten (Ber. 140), offensichtlich s-Trithianbildung durch Zersetzung!

**2-Thiapropan-1-thiol, (2)** extrem widerlich riechende, farblose, ölige Flüssigkeit,  $\text{Sdp}_{20} = 40^\circ\text{C}$ ; Ausbeute: 40%.

Analysen: C Gef. 25,53 (Ber. 25,52); H 6,08 (6,39)%; MG 94 (94) für  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$ .

IR-Spektrum: 2975, 2920, 2860, 2835, 2540, 2140, 2020, 1675, 1610, 1520, 1430, 1395, 1320, 1255, 1220, 1170, 1140, 1095, 1050, 990, 960, 930, 850, 750, 700 und  $640\text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (5%-ig in  $\text{CS}_2$ ; TMS extern):  $\text{S-H}$  (T)  $\delta = 2,03\text{ ppm}$ ;  $\text{CH}_2$  (D)  $\delta = 3,82\text{ ppm}$  ( $J_{\text{CH}_2\text{-SH}} = 8\text{ Hz}$ );  $\text{CH}_3$  (S)  $\delta = 2,39\text{ ppm}$ ; Intensitäten wie T:D:S = 1:2:3.

Massenspektrum: Molekülpeak bei 94 ME (Ber. 94) und Fragmente  $\text{S-CH}_2\text{-S} = 76\text{ ME}$ ,  $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2 = 61\text{ ME}$ ,  $\text{CH}_3\text{-S} = 47\text{ ME}$ ,  $\text{CH}_2\text{-S} = 46\text{ ME}$  und  $\text{S} = 32\text{ ME}$ .

**2-Mercapto-3-thiapentan, (4)** farblose, ekelerregend riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit,  $\text{Sdp}_{0,4} = 50^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,5128$ , Ausbeute: 40%.

Analysen: Cgef. 40,00 (Ber. 39,36); H 8,37 (8,20)%; MG (massenspektroskopisch) 122 (122) für  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$ .

IR-Spektrum: 2970, 2925, 2870, 2720, 2530 (tritt in  $\text{CCl}_4$ -Lsg. nicht auf!), 1450, 1425, 1380, 1265, 1205, 1190, 1065, 970, 925, 875, 705, 660 und  $585\text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$  (T)  $\delta = 1,32\text{ ppm}$ ;  $\text{CH}_3\text{-CH}$  (D)  $\delta = 1,93\text{ ppm}$ ;  $\text{S-H}$  (D)  $\delta = 2,39\text{ ppm}$ ;  $\text{CH}_2$  ( $2 \times \text{Q}$ )  $\delta = 3,63\text{ ppm}$ ;  $\text{C-H}$  (Quint.)  $\delta = 5,85\text{ ppm}$ ; ( $J_{\text{CH}_3\text{-CH}} = 7,0\text{ Hz}$ ;  $J_{\text{CH}_3\text{-CH}_2} = 7,5\text{ Hz}$ ;  $J_{\text{CH}_2\text{-SH}} = 7,5\text{ Hz}$ ); Intensitäten: T:D:D:2Q:Quint. = 3:3:1:2:1 (das Molekül enthält ein chirales Zentrum, C-2!).

Massenspektrum: Molekülpeak bei 122 ME (Ber. 122) und Fragmente bei  $\text{M}^+\text{-SH} = 89\text{ ME}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S} = 61\text{ ME}$  und  $\text{CH-S} = 45\text{ ME}$ .

## DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Herrn Y. Labat von der Societe Nationale Elf Aquitaine (Production) in Lacq, Frankreich, danken wir für Hinweise zur alternativen Darstellung einiger dieser Verbindungen.

## LITERATUR

1. M. Schmidt und E. Weissflog, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 271 (1974).
2. F. E. Williams und E. Gebauer-Fültnegg, *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 353 (1931).
3. E. Weissflog, unveröffentlichte Versuche.
4. F. Feher und K. Vogelbruch, *Chem. Ber.* **91**, 996 (1958).
5. Y. Labat, C. Esclamadon und J. B. Signouret, S.N.E.A.(P.), Lacq, Frankreich Patent F. 2.029.016 (1969).
6. M. Schmidt und L. Endress, *Z. Naturforsch.* **30b**, 632 (1975).
7. Y. Labat, S.N.E.A.(P.), Patent F. 1.574.813 (1968) und Patent F. 1.758.891 (1968), sowie persönliche Mitteilungen.