

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^a; Max Schmidt^a

^a 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 MERCAPTOETHERN UND BIS-MERCAPTOETHERN 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, $(CH_2S)_n$ und $(CH_2S_2)_n$ mit Natrium in flüssigem Ammoniak liefert Mercaptothioether und Bis-Mercaptothioether nach einem allgemein anwendbaren Reaktionsprinzip. Beschrieben wird die Synthese von 2,4-Dithiapentan-1-thiol (**1**), 2-Thiapropan-1-thiol (**2**), 2-Mercapto-3-thiapentan (**4**) und Bis-mercaptop-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-mercaptoprothioethers according to a general reaction principle. Described is the synthesis of 2,4-dithiapentane-1-thiol (1), 2-thiapropane-1-thiol (2), 2-mercaptopro-3-thiapentane (4) and bis-mercaptopro-3-thiapentane (6).

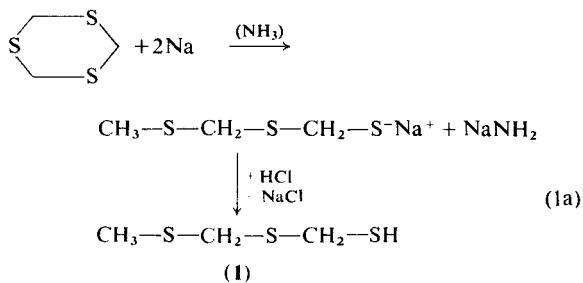
EINLEITUNG

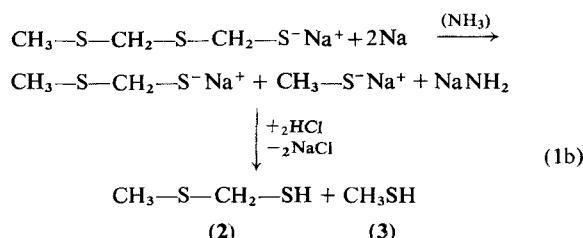
Deutliche Wechselwirkungen, deren Natur noch nicht endgültig aufgeklärt ist, bedingen ein relativ gute Löslichkeit oligomerer Thioaldehyde in Wasser und wasserähnlichen Lösungsmitteln. Sie ermöglicht beispielsweise die Bildung von Addukten cyclischer Thioether mit verschiedenen Metallsalzen.¹ Auch Reaktionen 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 ist²) 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:





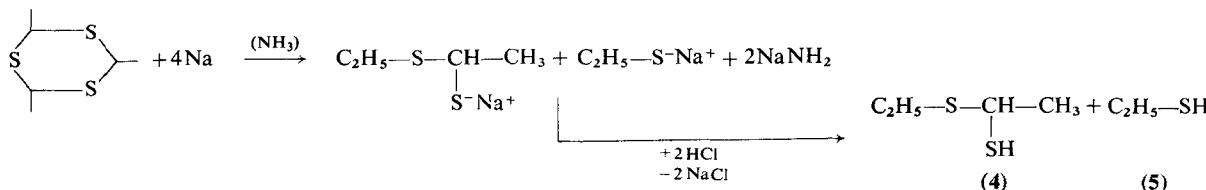
Das nebenbei anfallende, leichtflüchtige Methylmercaptan (**3**) entweicht bei der heftig verlaufenden Reaktion des Mercaptid-Amid-Gemisches mit Salzsäure.

2,4-Dithiapentan-1-thiol (1), fällt bei der Anwendung von ein bis zwei Äquivalenten Natrium in 40 bis 60%-iger Ausbeute als farblose, widerlich riechende Flüssigkeit an ($Sdp_{0,2} = 50^\circ\text{C}$). Die erste Fraktion der Destillation besteht aus 2-Thiapropan-1-thiol, (2) (Ausbeute 10–20% bezogen auf eingesetztes *s*-Trithian; $Sdp_{20} = 40^\circ\text{C}$). Es entstehen stets auch höher siedende, ölige, offensichtlich längerkettige Mercaptane. Vermutlich entstehen diese durch Umlagerungen der Thioalkylreste, die auch bei anderen Reaktionen unter bestimmten Bedingungen (stark alkalisches Milieu) beobachtet werden konnten.³

Die Ausbeute an (2) läßt sich durch Anwendung größerer Mengen an Natrium (drei bis vier Äquivalente) bis auf vierzig Prozent steigern. Diese Verbindung, eine ekelerregend riechende, leichtbewegliche, ölige Flüssigkeit, konnte erstmals 1958 von Feher und Vogelbruch auf andere Weise dargestellt werden.⁴ Danach gelang ihre Synthese und die ihrer längerkettigen Homologen (allgemeine Form $\text{CH}_3-(\text{SCH}_2)_n-\text{SH}$) auch ausgehend von Methylmercaptan, Formalin und Schefelwasserstoff in einer mehrstufigen Hochdruckreaktion.⁵

SPALTUNG ANDERER THIOETHER

Trithioacetaldehyd kann unter gleichen Bedingungen zu entsprechend methylsubstituierten Verbindungen umgesetzt werden. Mit vier Äquivalenten Natrium entsteht in vergleichbarer Ausbeute (40%) 2-Mercapto-3-thiapentan, (4):



Ebenfalls gebildetes Ethylmercaptan (5) entweicht unter den gegebenen Bedingungen (heftige Reaktion) beim Ansäubern der Natriumsalze. (4) stellt eine extrem unangenehm riechende, ölige, farblose Flüssigkeit vom Sdp.₄ = 50°C dar.

Weitere Versuche zeigen, daß sich auch andere ringförmige Thioether und schwefelhaltige Polymere zu Mercaptanen abbauen lassen. Aber nur in wenigen Fällen gelingt es aus den dabei entstehenden Gemischen reine Mercaptane oder Bismercaptane zu isolieren. Auch der Einsatz von gas-chromatographischen Trennverfahren scheitert an der Thermolabilität der Verbindungen.

Trotzdem seien die Ergebnisse hier kurz zusammengefaßt: Polythioformaldehyd, $(CH_2S)_n$, reagiert bei der Einwirkung von Natrium in flüssigem Ammoniak zu Thioalkylmercaptanen, wie spektroskopische und analytische Untersuchungen zeigen. Dabei konnte zum ersten Mal 2.4.6-Trithiaheptan-1-thiol, $CH_3-(SCH_2)_n-SH$ mit $n = 3$, massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Dagegen gelingt es nicht, dieses Mercaptan durch Spaltung von *s*-Tetrathiocan, $(CH_2S)_4$, darzustellen.

Durch Einwirkung von Natrium auf Polymethylendisulfid, $(\text{CH}_2\text{S}_2)_{\infty}$, hergestellt durch Reaktion von Natriumdisulfid mit Methylchlorid, läßt sich überraschenderweise nicht das erwartete Methandithiol, $\text{CH}_2(\text{SH})_2$, sondern das höhere Homologe dieser Reihe von Bis-mercaptopanen, Bis-mercapto-dimethylsulfid, $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{SH}$, (6), in etwa dreißigprozentiger Ausbeute darstellen. Auch hier muß es bei der reduktiven Spaltung gleichzeitig zu Umlagerungen der Zwischenprodukte kommen, da sonst eine Bildung von (6) nicht erklärbar wäre. (6) kann auch, allerdings erheblich aufwendiger, nach zwei anderen Verfahren gewonnen werden.^{6,7}

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur reduktiven Spaltung von Thioetheren mit Natrium in flüssigem Ammoniak: 0,1 mol der Thioverbindung werden fein pulverisiert und in 250 ml flüssigem NH_3 unter Schutzgas suspendiert. Bei ca. -40°C wird unter Rühren portionsweise die berechnete Menge an Natrium zugesetzt. Nach Entfernen des Ammoniaks wird auf dem Eisbad ein Überschuß an conc. HCl zugegeben (Vorsicht! Heftige Reaktion!). Das entstehende bräunliche Öl wird mit 3 \times 50 ml CS_2 extrahiert und im Vakuum fraktioniert destilliert.

EIGENSCHAFTEN DER IN REINER FORM ISOLIERTEN VERBINDUNGEN

2,4-Dithiapentan-1-thiol, (1) farblose, leichtbewegliche, widerlich riechende Flüssigkeit, $Sdp_{0,2} = 50^\circ\text{C}$; 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 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (als ca. 5%-ige Lösung in CS_2 ; TMS extern) $\text{S}-\text{H}$ (T) $\delta = 2,08$ ppm; CH_3 (S) $\delta = 2,35$ ppm; $\alpha\text{-CH}_2$ (D) $\delta = 4,00$ ppm ($J_{\text{CH}_2-\text{SH}} = 8$ Hz); $\beta\text{-CH}_2$ (S) $\delta = 4,05$ ppm. Intensitäten wie T: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, $Sdp_{20} = 40^\circ\text{C}$; 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 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (5%-ig in CS_2 ; TMS extern): $\text{S}-\text{H}$ (T) $\delta = 2,03$ ppm; CH_2 (D) $\delta = 3,82$ ppm ($J_{\text{CH}_2-\text{SH}} = 8$ Hz); CH_3 (S) $\delta = 2,39$ ppm; Intensitäten wie T:D:S = 1:2:3.

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

2-Mercapto-3-thiapentan, (4) farblose, ekelregend riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, $Sdp_{0,4} = 50^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,5128$, 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 CCl_4 -Lsg. nicht auf!), 1450, 1425, 1380, 1265, 1205, 1190, 1065, 970, 925, 875, 705, 660 und 585 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: CH_3-CH_2 (T) $\delta = 1,32$ ppm; CH_3-CH (D) $\delta = 1,93$ ppm; $\text{S}-\text{H}$ (D) $\delta = 2,39$ ppm; CH_2 ($2 \times Q$) $\delta = 3,63$ ppm; $\text{C}-\text{H}$ (Quint.) $\delta = 5,85$ ppm; ($J_{\text{CH}_3-\text{CH}} = 7,0$ Hz; $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 7,5$ Hz; $J_{\text{CH}-\text{SH}} = 7,5$ 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 $\text{M}^+-\text{SH} = 89$ ME, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S} = 61$ ME und $\text{CH}-\text{S} = 45$ 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-Fülnegg, *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.