

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>

ZUR STRUKTUR EINES 1:1-ADDUKTES VON PYRIDIN-2,6-DICARBOETHIO SäURE UND PYRIDIN

U. Hildebrand^a; W. Ockels^a; J. Lex^a; H. Budzikiewicz^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, Köln 41, Bundesrepublik, Deutschland

To cite this Article Hildebrand, U. , Ockels, W. , Lex, J. and Budzikiewicz, H.(1983) 'ZUR STRUKTUR EINES 1:1-ADDUKTES VON PYRIDIN-2,6-DICARBOETHIO SäURE UND PYRIDIN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 16: 3, 361 — 364

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308080490

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308080490>

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.

ZUR STRUKTUR EINES 1:1-ADDUKTES VON PYRIDIN-2,6-DICARBOTHIO SäURE UND PYRIDIN

U. HILDEBRAND, W. OCKELS, J. LEX und H. BUDZIKIEWICZ

*Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, Greinstrasse 4,
D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland*

(Received February 2, 1983)

Pyridin-2,6-dicarbothiosäure bildet mit Pyridin ein 1:1-Addukt, dem die Struktur eines Pyridinium-pyridinium-2,6-biscarbothioats zukommt, wie aus Röntgen- und anderen spektroskopischen Daten abgeleitet werden kann. Zusätzlich werden einige verwandte Verbindungen beschrieben.

Pyridine-2,6-dicarbothioic acid and pyridine form an 1:1 adduct which according to X-ray and other spectroscopic data is actually pyridinium pyridinium-2,6-biscarbothioate. In addition, several related compounds are described.

In einer früheren Arbeit¹ hatten wir Pyridin-2,6-dicarbothiosäure **1** als orangerote Kristalle beschrieben, die durch Umsetzung von Pyridin-2,6-dicarbonylsäurechlorid mit H₂S in Pyridin erhalten worden waren. Charakterisierung war durch die üblichen spektroskopischen Daten (MS, NMR, IR, UV) sowie durch eingehende Untersuchung des stabileren und besser zu handhabenden Di-S-methylesters erfolgt. Bei der Isolierung² aus Kulturen von *Pseudomonas putida* war **1** jedoch in Form farbloser Kristalle angefallen, die sich beim langsamen Sublimieren teilweise in die orangerote Form umwandelten. Die beiden Formen unterscheiden sich etwas in ihren spektralen Daten (siehe Tabelle I). Insbesondere fällt im Massenspektrum der orangeroten Form die hohe Intensität des Ions der Masse m/z 79 auf, das bei der farblosen Form fehlt. Registriert man die Massenspektren über einen längeren Aufnahmezeitraum hinweg, so beobachtet man bei der farblosen Form, daß der Totalionenstrom und der Strom des Fragmentions m/z 139 parallel verlaufen. Bei der orangeroten Form fallen der Totalionenstrom und der Ionenstrom von m/z 79 nach kurzer Zeit gegenüber dem von m/z 139 jedoch ab. Dies ist ein Charakteristikum für einen dem Ionisierungs- überlagerten thermischen Prozeß, bei welchem wahrscheinlich Entwicklung von Pyridin (m/z 79) erfolgt.

Eine Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls der orangeroten Form ergab nunmehr, daß es sich tatsächlich um ein 1:1-Addukt von **1** und Pyridin der Struktur **2** handelt. Dies erklärt neben der Farbe (vergl. Tabelle I) auch eine Reihe experimenteller Befunde, wie das Fehlen der CO-Bande in IR-Spektrum, das verbreiterte Aromatenmultipllett im ¹H-NMR-Spektrum, die Freisetzung von Pyridin im Massenspektrometer, die teilweise Umwandlung von **1** in **2** beim langsamen Sublimieren (Zersetzung von **1** zu Pyridin in Analogie zur bekannten Decarboxylierung von 2,6-Pyridindicarbonylsäure), aber auch das Lösungsverhalten von **1**: Bei Verwendung von CCl₄, CH₂Cl₂ oder Äther erhält man farblose, von Aceton oder H₂O jedoch orangefarbene Lösungen (offensichtlich Bildung von Ionenstrukturen), aus denen

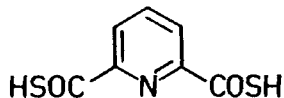
TABELLE I

Eigenschaften von Pyridin-2,6-dicarbothiosäure und ihres Pyridin-Addukts

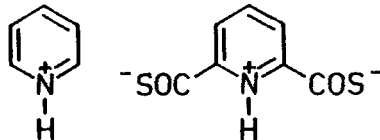
Verbindung	1	2
Farbe	farblos	orangerot
Fp ^a	97–99°	135° ^b
UV λ nm (log ϵ) ^c	265(3,89)	254(3,84), 382 (Schulter)
IR (KBr) cm ⁻¹	3084 (CH), 2559 und 2525 (SH), 1670 (CO), 857 (CS)	3050, 3035, 2964, 1594, 1538, 1488, 1105
¹ H-NMR δ (ppm) ^d	5,60 (s, 2 H): SH 8,0–8,4 (m, 3 H): Aromat	8,1–9,1 (m): Aromat
MS ^e (EI) m/z (% rel. Int.)	166(16): [M- [•] SH] ⁺ , 139(100): [M-COS] ⁺ , 138(55): [M- [•] COSH] ⁺ , 110(21): [138-CO] ⁺ , 105(67): [138- [•] SH] ⁺ , 94(28), 79(0), 77(42)	166(5), 139(55), 138(20), 110(8), 105(25), 94(12), 79(100), 77(19), 52(82) 51(37), 50(27) ^f
Röntgendaten ^g (Bindungslängen)		C(7)-O(2) 1.231 Å C(7)-S(2) 1.693 Å O(1)-H(N2) 1.646 Å N(2)-H(N2) 1.05 Å

^a Im geschlossenen Röhrchen, da bereits ab etwa 80° Sublimation eintritt.^b Bei langsamer Temperatursteigerung z. T. Zersetzung in 1 und Pyridin.^c 1 in CH₂Cl₂, 2 in *i*-Propanol.^d 1 in CCl₄, 2 in Aceton-d₆/D₂O 1 : 1.^e vgl. Ref. 3.^f m/z 79 und 50–52 gehören zum Pyridin-spektrum⁵.^g Wegen der Bezifferung siehe Abb. 1; bzgl. der übrigen Strukturdaten den Exp. Teil. Die Atomabstände zwischen H(N2) und O(1) bzw. N(2) beweisen die H-Brückenbindung zwischen dem Pyridinium-Ion und der Carbothioat-Gruppe, die Bindungslängen in den Carbothioatgruppen den partiellen C—S-Doppelbindungscharakter, der für die orangefarbene Farbe verantwortlich ist (Pyridin-COSCH₃-Ester sind farblos, -CSOCH₃-Ester orangerot³).

(farbloses) 1 quantitativ zurückgewonnen werden kann, während sich aus einer Lösung von 1 in Pyridin 2 abscheidet.



1



2

Das Addukt 2 entsteht, wenn man (vgl. ⁴) Pyridin-2,6-dicarbonsäurechlorid mit H₂S in Pyridinlösung *ohne* nachfolgendes Ansäuern umsetzt. Die Dicarbothiosäure 1 bildet analoge Addukte auch mit anderen Aminen. So erhält man beim Versetzen einer Lösung von 1 in CH₂Cl₂ mit Anilin bzw. Triäthylamin 3 bzw. 4. Das 1 : 1-Verhältnis ergibt sich aus den NMR-Spektren (s. Exp. Teil). Das massen-

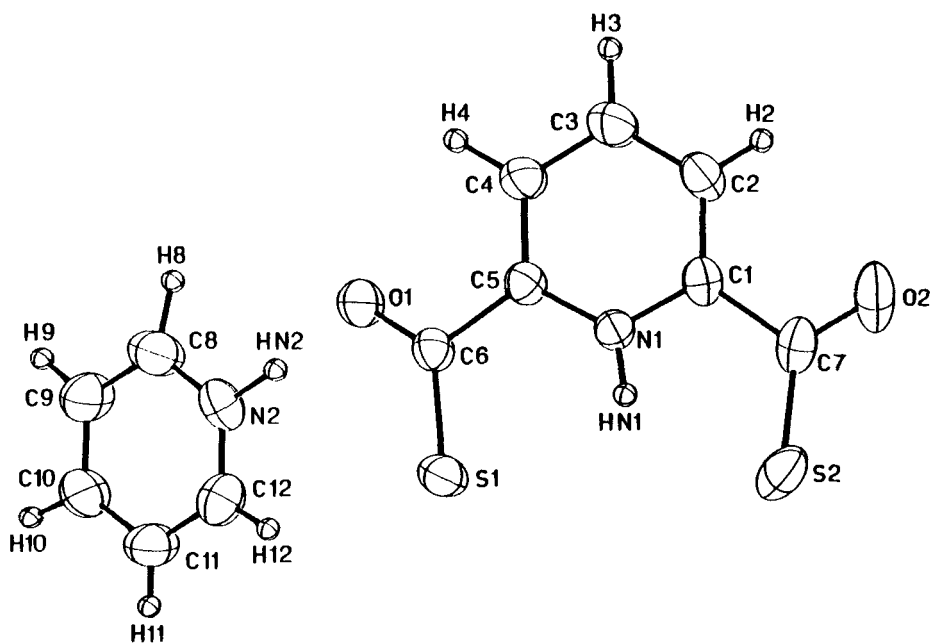
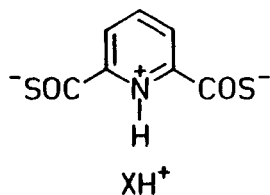
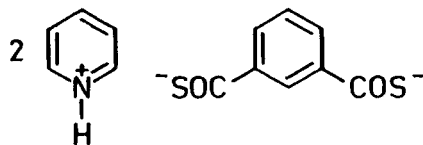


ABB. 1 Molekülstruktur von Pyridinium-pyridinium-2,6-bicarbothioat (2).

spektroskopische Verhalten entspricht dem von 2: Man erhält Überlagerungen der Massenspektren von 1 mit denen der Amine, wobei die M^+ letzterer gemeinsam mit dem Totalionenstrom gegenüber dem Ionenstrom von m/z 139 während der Messung abnehmen. Man kann ein Pyridiniumsalz im übrigen auch von Benzol-1,3-dicarbothiosäure in analoger Weise erhalten, allerdings im Verhältnis Säure: Pyridin = 1 : 2 (5), da hier eine Zwitterionenbildung wie bei 2 nicht möglich ist.



- 3: $X = C_6H_5NH_2$
 4: $X = (C_2H_5)_3N$



5

EXPERIMENTELLER TEIL

Geräte: Massenspektrometer Varian-MAT 212, direkt, 70 eV, 220° Quellen-, ca. 70° Proben temperatur. NMR: Varian EM 390, TMS als innerer Standard. IR: Perkin-Elmer 283. UV: Beckmann Spektrophotometer 25, Röntgen: Enraf-Nonius Einkristalldiffraktometer CAD-4.

Pyridinium-pyridinium-2,6-biscarbothioat (2). Zu 1,3 l mit H_2S gesättigtem wasserfreiem Pyridin wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 20 g Pyridin-2,6-dicarbonylsäurechlorid in 300 ml abs. Aceton innerhalb 4 Std. getropft, das ausgefallene Pyridiniumchlorid abfiltriert und die Lösung i.V. zur

Trockene eingedampft. Umkristallisation aus 1 l CHCl_3 ergibt 18,1 g (66%) **2**. Physikalische Daten s. Tabelle I.

Pyridin-2,6-dicarbothiosäure (1). Eine Lösung von 500 mg **2** in 100 ml H_2O wird mit H_2SO_4 auf pH 1–2 angesäuert und sofort 5 mal mit je 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen erhält man durch Abdestillieren des Lösungsmittels reines **1**. Ausbeute 100%. Physikalische Daten s. Tabelle I.

Anilinium-pyridinium-2,6-biscarbothioat (3) erhält man durch Zufügen einer äquivalenten Menge Anilin zu einer Lösung von **1** in CH_2Cl_2 und Abdampfen des Lösungsmittels. Schmp. (Zers.) 120°C . Massenspektrum (Zuordnung siehe Tabelle I): m/z 166(3), 139(31), 138(11), 110(5), 105(14); 93(100): Anilin, 77(11), 66(40); 93-HCN. NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 8,3–8,8 (m, 3H): Pyridin-H, 7,2–7,8 (m, 5 H): Benzol-H, 6,5–8,0 (breites Signal, 4 H): acide H. (Aceton- d_6): 8,4–8,5 (m, 3 H): Pyridin-H, 6,9–8,1 (m, 5 H): Benzol-H.

Triäthylammonium-pyridinium-2,6-biscarbothioat (4) kann man analog zu **3** darstellen. Schmp. $86\text{--}88^\circ\text{C}$, Massenspektrum: m/z 166(3), 139(23), 138(8), 110(4), 105(12), 101(22): $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, 86(100): $101\text{-}^+\text{CH}_3$, 77(9), 58(42): 86- C_2H_4 . NMR (D_2O): 8,50 (m, 3 H): Pyridin-H, 3,05 (q, 8 Hz, 6 H): CH_2 , 1,10 (t, 8 Hz, 9 H): CH_3 .

Dipyridinium-benzol-1,3-biscarbothioat (5). Zu 50 ml mit H_2S gesättigtem wasserfreiem Pyridin wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 10 g Benzol-1,3-dicarbon säurechlorid in 15 ml Toluol während 90 Min. getropft, wobei man zusätzlich H_2S durch die Lösung perlt. Rühren, Kühlung, und Einleiten von H_2S werden weitere 45 Min. fortgesetzt, danach das ausgefallene Pyridiniumchlorid abgesaugt. Setzt man unter Eiskühlung tropfenweise 6 n HCl zu, so fällt **5** in Form hellorangefarbener Nadeln aus, die abgesaugt und i.V. getrocknet werden. (Bei weiterem Zusatz von HCl wird dann **6**, s.u., abgeschieden). Ausb. 4,5 g (26%). Schmp. $70\text{--}71^\circ$. Massenspektrum (Zuordnung s. **6**): m/z 165(56), 137(9), 119(8), 109(8), 104(18), 103(15), 79(100): Pyridin, 76(25), 52(100): Pyridin-HCN. NMR (CDCl_3): Benzol-1,3-dicarbothioat-Teil: 8,82 (t, 1 H): H-2, 8,33 (dd, 2 H): H-4 + H-6, 7,51 (t, 1 H): H-5; Pyridinium-Teil (verschwindet beim $\text{Di-}^2\text{H}_5$ -pyridinium-Salz): 8,3–8,5 (m, 4 H): H- α , 7,8–8,0 (m, 2 H): H- γ , 7,3–7,6 (m, 4 H): H- β , 11,25 (s, 2 H): acide H. IR: (KBr): 683, 754, 1134, 1163, 1265, 1486, 1626, 3042, 3080.

Benzol-1,3-dicarbothiosäure (6) erhält man durch Schütteln von **5** in CH_2Cl_2 mit verd. HCl und Eindampfen der organischen Phase. Schmp. $70\text{--}72^\circ$ (Lit. ⁶ $67\text{--}73^\circ$). Massenspektrum m/z 198(1): M^+ , 165(100): M- SH , 137(14): M- COSH , 109(12): 137-CO, 104(28): 137- SH , 103(28): 137- H_2S , 76(29): 137- COSH . NMR (CDCl_3): 8,46 (t, 1 H): H-2, 8,18 (dd, 2 H): H-4 + H-6, 7,65 (t, 1 H): H-5, 4,50 (s, 2 H): SH. IR (KBr): 676, 739, 808, 853, 1165, 1271, 1576, 1596, 1628, 1662, 2379, 2522, 2558, 3088.

Röntgendaten für 2. 2593 Reflexe, $R = 0,037$, $R_w = 0,041$. Gitterparameter: $a = 13,287(1)$, $b = 8,597(1)$, $c = 12,237(1)$ Å, $\beta = 114,18(1)^\circ$. Monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{C}$, Zellbesetzung $Z = 4$, Dichte (ber.) $1,450 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die exakten Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCCD), UK, hinterlegt.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie möchten wir für finanzielle Unterstützung bestens danken.

LITERATUR

1. W. Ockels, A. Römer, H. Budzikiewicz, H. Korth und G. Pulverer, *Tetrahedron Lett.*, 3341 (1978).
2. H. Budzikiewicz, U. Hildebrand, W. Ockels, M. Reiche und K. Taraz, *Z. Naturf.*, **38b**, 516 (1983).
3. H. Budzikiewicz, E. Lange und W. Ockels, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 33 (1981).
4. S. Sunner und T. Nilson, *Svensk. Kem. Tidskr.*, **54**, 163 (1942), referiert in Chem. Zentralbl. I, 829 (1943).
5. H. Budzikiewicz, Massenspektrometrie, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 176
6. C. S. Marvel und A. Kotch, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1100 (1951).