

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 SYNTHESE VON ALKYLTHIO-, CYCLOALKYLTHIO- UND CYCLOALKYLDISULFIDEN DURCH OXIDATION VON MERCAPTOETHHERN, BIS-MERCAPTO-THIOETHERN UND BIS-MERCAPTOALKANEN MIT JOD UND TRIETHYLAMIN

Eckhard Weissflog^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Würzburg, W-Deutschland

To cite this Article Weissflog, Eckhard(1983) 'ZUR SYNTHESE VON ALKYLTHIO-, CYCLOALKYLTHIO- UND CYCLOALKYLDISULFIDEN DURCH OXIDATION VON MERCAPTOETHHERN, BIS-MERCAPTO-THIOETHERN UND BIS-MERCAPTOALKANEN MIT JOD UND TRIETHYLAMIN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 15: 1, 27 – 32

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073279

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073279>

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 SYNTHESE VON ALKYLTHIO-, CYCLOALKYLTHIO- UND CYCLOALKYLDISULFIDEN DURCH OXIDATION VON MERCAPTOETHIOETHERN, BIS-MERCAPTO-THIOETHERN UND BIS-MERCAPTOALKANEN MIT JOD UND TRIETHYLAMIN

ECKHARD WEISSFLOG

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

(Received September 21, 1982)

The treatment of mercaptoethers $\text{CH}_3(\text{SCH}_2)_n\text{SH}$, $n = 1, 2, 1, 2$ with equivalent amounts of iodine and triethyl amine leads to the formation of 2.4.5.7-tetrathiaoctane **3** and 2.4.6.7.9.11-hexathiadodecane **4**. Oxidation of ethanedithiol-1.2 **5** leads to polyethylene disulfide **6**, 1.2.5.6-tetrathiacyclooctane **7** and 1.2.5.6.9.10.13.14-octathiacyclohexadecane **8**, whereas bis-(mercaptomethyl)-sulfide **9** is converted to polymeric sulfides or disulfides and 1.2.4.6-tetrathiacycloheptane **10**.

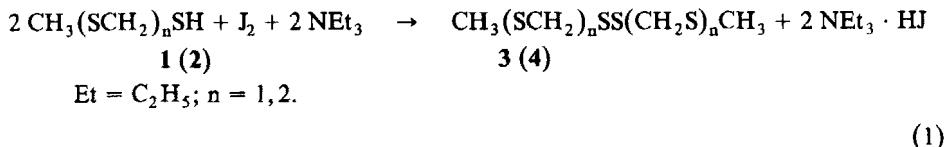
Die Behandlung von Mercaptoethern $\text{CH}_3(\text{SCH}_2)_n\text{SH}$, $n = 1, 2, 1, 2$ mit äquivalenten Mengen von Jod und Triethylamin führt zur Bildung von 2.4.5.7-Tetrathiaoktan **3** und 2.4.6.7.9.11-Hexathiadodekan **4**. Die Oxidation von Ethandithiol-1.2 **5** führt zu Polyethylen-disulfid **6**, 1.2.5.6-Tetrathiacyclooktan **7** und 1.2.5.6.9.10.13.14-Oktathiacyclohexadekan **8**, wogegen Bis-(mercaptomethyl)-sulfid **9** in polymere Sulfide oder Disulfide und 1.2.4.6-Tetrathiacycloheptan **10** umgewandelt wird.

Bei Umsetzungen von Mercaptoethern mit Tetrachlormethan oder von Dithiolen mit Dichlormethan, die wir zur Darstellung von Thiaalkanen oder Cyclothiaalkanen durchführten, konnten wir die Bildung von kettenförmigen bzw. cyclischen Disulfiden nachweisen.^{1,2} Da dabei jedoch komplizierte Produktgemische anfielen, stellten wir gleich oder analog zusammengesetzte Verbindungen durch Oxidation von Mercaptoethern bzw. Dithiolen oder Bis-mercaptopethern mit Jod her. Dadurch wurde die exakte Identifizierung der im Gemisch anfallenden Disulfide durch einen Vergleich der chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften möglich.

ALKYLTHIODISULFIDE

Die Umsetzungen der Mercaptoether 2-Thiapropan-1-thiol, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SH}$ **1** bzw. 2.4-Dithiapentan-1-thiol, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SH}$ **2**—beide leicht durch reduktive Spaltung von Thioformaldehyden mit Natrium in flüssigem Ammoniak darstellbar³⁻⁵—mit äquivalenten Mengen an Jod und Triethylamin führen in hohen Ausbeuten zu den neuartigen symmetrisch aufgebauten Alkylthiodisulfiden 2.4.5.7-

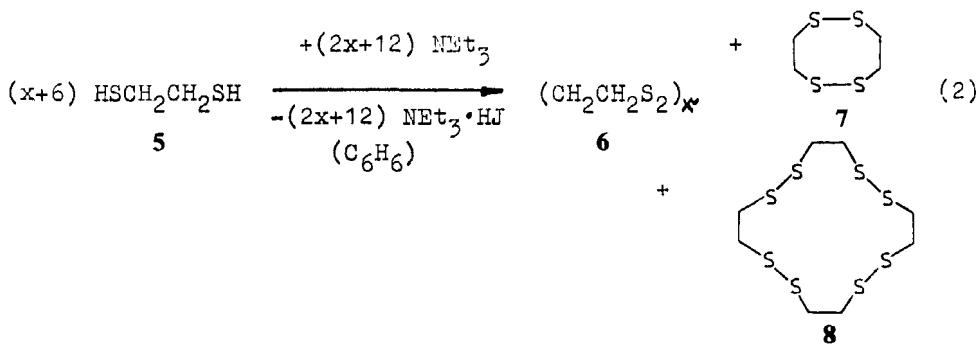
Tetrathiaoktan **3** und 2.4.6.7.9.11-Hexathiadodekan **4**, $\text{CH}_3(\text{SCH}_2)_n\text{SS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{CH}_3$, $n = 1, 2$:



Ohne Hilfsbase kann keine Reaktion festgestellt werden. **3** und **4** stellen ölige, gelblich gefärbte Flüssigkeiten von nicht sehr intensivem Geruch dar. Sie sind löslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlormethan, schlechter in Alkoholen. **3** kann durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt werden. **4** ist dagegen auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar, fiel aber bereits als Rohprodukt analysenrein an. Als Thermolyseprodukte konnten wir Thiaalkane der Form $\text{CH}_3(\text{SCH}_2)_m\text{SCH}_3$ ($m = 2, 3$) durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren des Gemisches mit den Spektren der auf andere Weise¹ erhaltenen reinen Verbindungen identifizieren. Erwartungsgemäß erhält man im Massenspektrum von **4** keinen Molekülepeak, dagegen aber einen Fragmentpeak für $\text{M}^+/2$ von hoher Intensität und Molekülepeaks für die oben genannten Thiaalkane und die Disulfide CH_3SSCH_3 **11**, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SSCH}_3$ **12** und $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SSCH}_3$ **13** von geringerer Intensität. Weitere Eigenschaften von **3** und **4** sind in den Tabellen 1–3 aufgeführt. **3** konnte von uns auch bei der Umsetzung von **1** mit Tetrachlormethan und methanolischer Kalium-hydroxidlösung neben **12** erhalten werden.¹

CYCLOALKYLDISULFIDE

Bei der analog durchgeführten Oxidation von Ethan-1,2-dithiol 5 konnten wir außer Polyethylendisulfid 6 und 1,2,5,6-Tetrathiacyclooktan 7 auch noch den Ring von doppelter Molekülmasse, 1,2,5,6,9,10,13,14-Oktathiacyclohexadekan 8 isolieren:



7 und **8** fallen als nur schwer zu trennendes Gemisch an. Beide Verbindungen stellen in organischen Lösungsmitteln nur mäßig lösliche, kristalline farblose Feststoffe dar, die durch fraktionierte Kristallisation und Auslesen der etwas verschiedenartigen Kristalle weitgehend angereichert werden können. Ein Versuch zur Trennung durch

TABELLE I
Eigenschaften der Oxidationsprodukte

Ausgangs- prod.	Produkt	Fp./Kp./Druck (°C, °C, Torr)	Ausb. (g/%)	Summenformel Mol.-Masse		Analyse		
				Ber.	Gef. (massensp.)	C	H	S
1	3	-/99-100/0,1	1,95/70	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_4$	186,4	Ber. 25,8 Gef. 26,0	5,4 5,3	68,8 68,5
2	4	-/-/-	1,7/61	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_6$	278,6	Ber. 25,9 Gef. 25,6	5,1 4,5	69,1 68,9
5	6	133-5/-/-	7,4/80	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2)_n$	139	Ber. 26,1 Gef. 25,9	4,4 4,6	69,5 70,0
	7	154-6/-/-	1,48/16	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_4$	184,4	Ber. 26,6 Gef. 26,6	4,2	69,7
	8	173-5/-/-	0,37/4	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{S}_8$	368,7	Gef. 26,5	4,2	69,5
9	Polym.	69-71/-/-	6,9/56	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_3)_n$ $(\text{C}_5\text{H}_6\text{S}_4)_n$	368	Ber. 19,3 Ber. 21,2 Gef. 19,8 21,5	3,3 3,5 3,4 3,6	77,4 75,3 76,7 74,5
10	85-7/-/-	2,9/34	170,3	$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_4$	170	Gef. 20,5	3,4	75,4

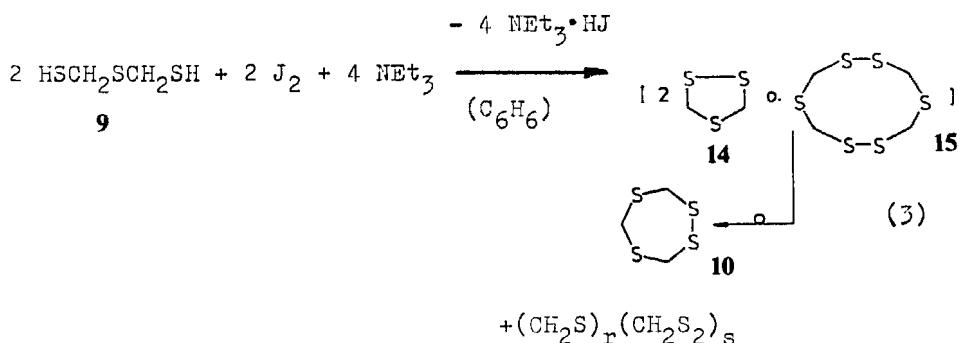
Hochdruckflüssigkeitschromatographie war nicht erfolgreich, wofür eine zu geringe Löslichkeit in den verwendeten Lösungsmitteln oder eine Zersetzung der Verbindungen auf der Säule verantwortlich gemacht werden können.⁶ Da wir **7** jedoch auch bei der Umsetzung von **5** mit Dichlormethan in Benzol mit methanolischer KOH als Hilfsbase als Nebenprodukt in reiner Form erhalten hatten,² war eine eindeutige Identifizierung von **7** und **8** auch im Gemisch möglich. Beide Verbindungen sind für uns wegen des Vergleichs mit strukturisomeren Cyclothiaalkanen von Interesse.⁶⁻⁸ Beachtenswert erscheint uns, daß von **8** im Massenspektrum ein relativ intensiver Molekülpeak (1,7% bezogen auf den Basispeak $\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{S}^+$) erhalten wird. Weitere Eigenschaften siehe Tabellen I-III!

CYCLOALKYLTHIODISULFIDE

Die Reaktion von Bis-(mercaptomethyl)-sulfid* **9**—leicht durch Spaltung von Polymethylendisulfid mit Natrium in flüssigem Ammoniak⁴ oder auf andere Weise erhältlich^{5,9}—mit Jod und Triethylamin war von uns in der Absicht durchgeführt worden, analog zu Gleichung (2) cyclische Disulfide—denkbar wäre die Bildung von 1,2,4-Trithiacyclopantan **14**, 1,2,4,6,7,9-Hexathiacyclodekan **15** oder von einem noch größeren Ring—darzustellen. Stattdessen konnten wir aus dem nicht eindeutig identifizierbaren Rohprodukt außer Polymeren mit wechselnder analytischer Zusam-

*Auch als 1,3,5-Trithiapentan oder 2-Thiapropan-1,3-dithiol zu bezeichnen.

mensetzung als einziges cyclisches Disulfid 1.2.4.6-Tetrathiacycloheptan **10** isolieren:



Dieses Versuchsergebnis war für uns ein weiterer Hinweis auf die schon mehrfach beobachtete hohe Tendenz von Thioalkylketten mit alternierender Anordnung von Methylengruppen und Schwefelatomen unter Abspaltung von Kettenfragmenten zu stabilen Endprodukten abzureagieren. Wenn **15** als Zwischenprodukt angenommen wird, was nach den oben beschriebenen Ergebnissen plausibel erscheint, so könnte sich **10** daraus durch Abspaltung einer (CH_2S_2)-Einheit bilden. **10** konnte von uns auch auf andere Weise unter Bedingungen erhalten werden, die auf eine hohe Stabilität hinweisen.⁷ Die große Bildungstendenz dokumentiert sich auch in einer von K. Morita und S. Kobayashi publizierten Synthesevorschrift, bei der von Natriumpolysulfid und Methylchlorid ausgegangen wird.¹⁰ E. Baumann hatte **10** bereits 1890 beim Behandeln des Rohproduktes der Umsetzung von Formaldehyd mit Schwefelwasserstoff mit Jodlösung erhalten und daraus auf die Anwesenheit des Dithiols 1.3.5.7-Tetrathiaheptan, $\text{HSCH}_2\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{SH}$ —von ihm als “Dithiotrimethylenmercaptan” bezeichnet—im Ausgangsprodukt geschlossen.¹¹ Das Ergebnis unseres Versuchs zeigt aber, daß diese Schlußfolgerung nicht unbedingt richtig sein muß. Mitteilenswert erscheint uns noch, daß wir die zu **14** analoge Selenverbindung

TABELLE II

¹H-NMR-spektroskopische Daten der löslichen Oxidationsprodukte (δ-Werte in ppm, TMS interner Standard)

Verb.	CH ₃	CH ₂	Lösungsmittel	Intensitäten	Bemerkung
3	2,24 (s)	3,94 (s)	CCl ₄	3 : 2	
4	2,16 (s)	3,78 (s)	CCl ₄	3 : 2 : 2	SSCH ₂ bei 4,08
		4,08 (s)			
7	—	3,14 (s)	CDCl ₃	—	vergl.: 4,07
8	—	3,09 (s)	CDCl ₃	—	für (CH ₂ S) ₄
12	2,22 (s)	3,68 (s)	CCl ₄	3 : 3 : 2	CH ₃ SS bei 2,49
	2,49 (s)				
14, 15	—	4,25 (s)	CDCl ₃	1 : 6,4 – 1 : 8,4	SCH ₂ S bei 4,33
		4,33 (s)			
10	—	4,28 (s)	CDCl ₃	2 : 1	SCH ₂ S bei 4,33
		4,33 (s)			

TABELLE III

Typische IR-(Raman-)spektroskopische Daten von **3**, **4**, **7** u. **8**

<i>Verbindung, Frequenz (cm⁻¹)</i>			
3	4	7(8)^a	Zuordnung
2972 s	2977 m (2978 vw)	2971 w	ν C—H (CH ₃ /CH ₂)
2919 vs (2918 m)	2919 vs (2913 s)	2955 vw	
2857 m	2853 w (2840 vw)	2924 m	
2824 m	2827 w	2915 w, sd	
1436 s	1436 s (1435 vw)	1414 vs, sd	δ C—H (bend.CH ₃ /CH ₂)
1423 s	1423 s (1427 vw)	1409 vs	
1379 s	1397 m (1383 w)		(bend.CH ₂)
1315 m	1317 m (1320 vw)	1273 m	(s, bend.CH ₃)
1184 vs	1183 vs	1192 vs	(CH ₂ -wagg.)
1153 m, sd	1133 w	1113 s	(CH ₂ -twist.)
	1102 w		
969 s	968 s		(CH ₃ -rock.)
956 s, sd	958 m, sd		
842 m	821 w, sd		(CH ₂ -rock.)
818 w	807 m		
804 w	792 m		
775 m			ν C—S
737 vs (741 m)	738 s (746 w)	741 m	
722 s, sd		731 m	
693 s (693 s)	692 s (704 s)	704 w	
644 w (638 s)	623 vw (649 vs)	672 s	
510 w (518 vs)	510 w (515 vs)	505 w	ν S—S

^aWegen starker Fluoreszenzerscheinungen konnten keine Ramanspektren aufgenommen werden; beide Verbindungen zeigen identische Infrarotspektren.

inzwischen als ein Produkt der Spaltung von Polymethylendiselenid mit Natrium in flüssigem Ammoniak isolieren konnten.¹²

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation von Mercaptothioethern, Dithiolen und Bis-mercaptopthioethern mit Jod/Triethylamin: Die erforderliche Menge an Jod wird in Benzol oder Toluol (0,01–0,1 mol in 100–400 ml) vorgelegt. Das Gemisch aus Thiol bzw. Dithiol und Triethylamin wird—gegebenenfalls unter Kühlung auf dem Wasserbad—langsam zugetropft. Nach Abfiltrieren und Ausschütteln des Triethylammoniumhydrojodids (mit Wasser)—dabei fällt bei den Umsetzungen nach Gleichung (2) bzw. (3) Polymeres an—wird die organische Phase eingeeengt. Aus dem Rohprodukt können **3** durch Destillation, **7** und **8** durch Umkristallisation aus Benzol und **10** durch Extraktion mit Diethylether erhalten werden.

Die Massenspektren wurden am Gerät "MAT-CH 7" der Fa. Varian aufgenommen. Aufnahmebedingungen: Ionenquellentemperatur 200°C, Emissionsstrom 300 μA, Elektronenenergie 70 eV, Tiegeltemperatur: **3** 60°C, **4** 70°C, **7** 75°C, **8** 130°C und **10** 25°C.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und dem Freistaat Bayern danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Professor Dr. Max

Schmidt danke ich herzlich für die Ermöglichung dieser Arbeiten. Frau Monika Herterich danke ich für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.

LITERATUR

1. E. Weißflog, *Phosphorus and Sulfur*, in Vorbereitung.
2. E. Weißflog, *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 89 (1981).
3. Vergleiche auch: F. E. Williams und E. Gebauer-Fülnegg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 353 (1931).
4. E. Weißflog und M. Schmidt, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 453 (1979).
5. E. Weißflog, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
6. R. Steudel, persönliche Mitteilung; R. Steudel und E. Weißflog, unveröffentlichte Versuche.
7. E. Weißflog, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 157 (1980).
8. E. Weißflog, unveröffentlichte Versuche, die Teil der Habilitationsschrift sind.
9. M. Schmidt und L. Endres, *Z. Naturforsch.*, **30b**, 632 (1975).
10. K. Morita und S. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.*, **15** (7), 988 (1967).
11. E. Baumann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **23**, 1869 (1890).
12. E. Weißflog, *Phosphorus and Sulfur*, in Vorbereitung.