

Lucretia Almasi und Andrei Hantz

Über heteroorganische Verbindungen, XXIX¹⁾

Kondensationen mit Piperidino-schwefelchlorid

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Cluj (Klausenburg)

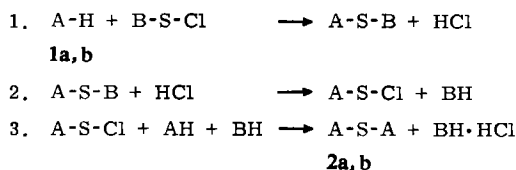
(Eingegangen am 22. März 1966)

■

Piperidino-schwefelchlorid reagiert mit Äthanol, Dimethylanilin und *p*-Tolylmercaptan zu Diäthylsulfoxylat (3), Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-sulfid (4) bzw. Di-*p*-tolyl-trisulfid (5). Der Mechanismus dieser Kondensationen wird diskutiert und durch Isolierung von Zwischenprodukten experimentell gesichert.



■

Nach vorhergehenden Arbeiten^{2,3)} verläuft die Bildung von Tetraalkyl-trithiopyrophosphaten (2a) bzw. Bis-[*O,O*-dialkyl-thiophosphoryl]-trisulfiden (2b) aus *O,O*-Dialkyl-thiophosphorsäure bzw. -dithiophosphorsäure (1a, b) und Amino-schwefelchloriden BSCl in drei Stufen:



a: A = (RO)₂PS

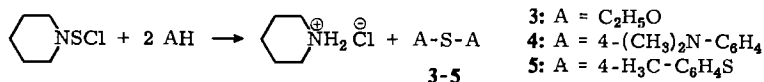
b: A = (RO)₂P(S)S

B = (C₂H₅)₂N, C₆H₅(CH₃)N, N-, N-

Nach gleichem Mechanismus sollten symmetrische Sulfide, Sulfoxylate und Trisulfide aus Verbindungen AH mit am Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel gebundenem beweglichem Wasserstoff zugänglich sein. Wir setzten dazu Äthanol, Dimethylanilin bzw. *p*-Tolylmercaptan mit Piperidino-schwefelchlorid um.

A. Reaktionen ohne Basenzusatz

Gemäß der Bruttogleichung



¹⁾ XXVIII. Mitteil.: L. Almasi und A. Hantz, J. prakt. Chem., im Druck.

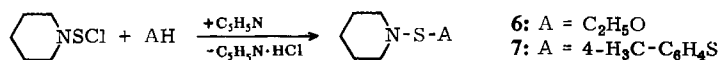
²⁾ L. Almasi und A. Hantz, Chem. Ber. **97**, 661 (1964).

³⁾ L. Almasi und A. Hantz, Rev. Roumaine Chim., Volume Omagiale R. Ripan, im Druck.

erhielten wir die Verbindungen 3–5. Von dem bereits bekannten *Diäthylsulfoxylat* (3)^{4,5} sind keine physikalischen Konstanten angegeben. Die von uns erhaltene Molrefraktion stimmt befriedigend mit der berechneten überein. Die Bestimmung der Äthoxylgruppen nach der Methode für flüchtige Verbindungen⁶) ergibt 2 OC₂H₅. Die scharfen IR-Banden bei 885 und 1015/cm^{*}) sind für S–O- bzw. C–O-Bindungen charakteristisch^{7,8}). *Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-sulfid* (4) bzw. *Di-p-tolyl-trisulfid* (5) sind ebenfalls schon bekannt^{9,10}).

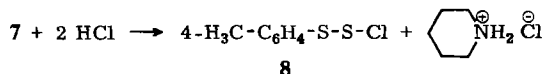
B. Reaktionen in Gegenwart von Base

Wie aus obigem Reaktionsschema hervorgeht, ist der entstehende Chlorwasserstoff für die Folgereaktionen verantwortlich. In Anwesenheit eines säurebindenden Mittels (z. B. wasserfreiem Pyridin) entstehen die Sulfide 6 und 7. Es gelang uns nicht, die Verbindung mit A = 4-(CH₃)₂N–C₆H₄ zu erhalten.



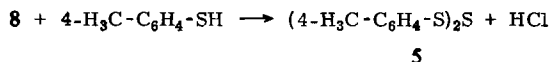
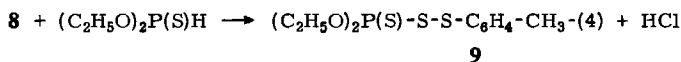
Die Analysen und IR-Spektren von 6 und 7 sind im Einklang mit ihrer Konstitution. Die für S–O-, C–O- und S–N-Bindungen charakteristischen Maxima zeigt 6 bei 885, 1025 und 860/cm, 7 für S–S- bzw. S–N-Bindungen bei 490–500 und 865/cm.

Die S–N-Bindungen in 6 und 7 sollten durch Säuren spaltbar sein. Nach Umsetzung von 7 mit Chlorwasserstoff isolierten wir 8 und Piperidiniumchlorid:



Das bisher unbekannte Disulfid 8 ist eine rote, sehr wenig beständige Flüssigkeit; nur wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden bisher beschrieben.

Die Struktur von 8 wurde durch folgende Umsetzungen bewiesen:



9 ist identisch mit dem früher von uns erhaltenen *O,O*-Diäthyl-S-[*p*-tolyl-mercapto]-dithiophosphat¹¹).

^{*}) Die IR-Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

⁴) A. Meuwesen und H. Gebhardt, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 937 (1936).

⁵) M. Goehring, Z. anorg. Chem. **253**, 304 (1947).

⁶) W. J. Kirsten und S. Ehrlich-Rogozinski, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 786.

⁷) C. N. R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, S. 306, Academic Press, New York – London 1963.

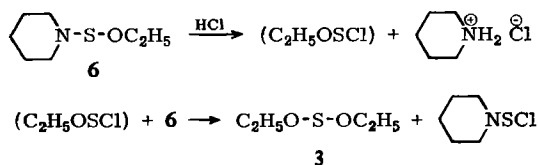
⁸) K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, Nan Kodo Company, Tokyo 1962, russische Ausgabe, S. 66, Izdatelstwo Mir, Moskau 1965.

⁹) G. A. Reynolds, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4996 (1951).

¹⁰) J. Träger und V. Hornung, J. prakt. Chem. [2] **60**, 133 (1899).

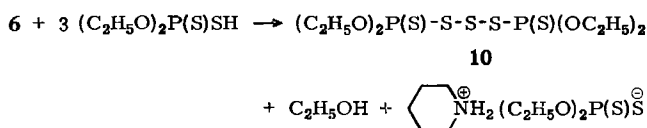
¹¹) L. Almasi, A. Hantz und L. Paskucz, Chem. Ber. **95**, 1582 (1962).

Nach der Umsetzung von **6** mit Chlorwasserstoff konnte die erwartete Verbindung C_2H_5OSCl nicht isoliert werden; wir erhielten statt dessen **3**, Piperidino-schwefelchlorid und Piperidin-hydrochlorid und vermuten folgenden Reaktionsablauf:



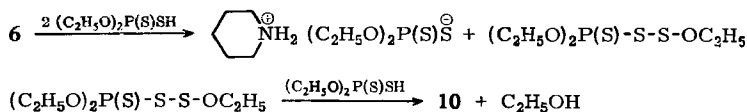
Bei der Darstellung von **3** aus Äthanol (s. oben) reagiert das Zwischenprodukt C_2H_5OSCl möglicherweise schneller mit Äthanol als hier mit **6**.

Bei Einwirkung von $(C_2H_5O)_2P(S)SH$ auf **6** findet folgende Reaktion statt:



Alle Reaktionsprodukte wurden isoliert. Bis-[*O,O*-diäthyl-thiophosphoryl]-trisulfid (**10**)^{12,13} und Piperidinium-[*O,O*-diäthyl-dithiophosphat] wurden mit authent. Verbindungen, Äthanol mit Hilfe der Jodoformprobe identifiziert.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich gemäß:



Dieser Mechanismus wird durch folgende Tatsachen gestützt: Wenn bei der obigen Umsetzung statt 3 Mol *O,O*-Diäthyl-dithiophosphorsäure nur 2 Mol verwendet werden, bleibt ein Teil des Ausgangsmaterials **6** zurück; Chlorwasserstoff verseift analoge Sulfensäureester unter Bildung der entsprechenden Alkohole¹⁴.

Alle unsere Ergebnisse zeigen, daß Piperidino-schwefelchlorid mit H-aktiven Verbindungen zu Substanzen der Struktur A—S—A reagiert. Ihre Bildung verläuft in drei von uns vorgeschlagenen Stufen, die aber wegen der großen Reaktionsfähigkeit mancher Zwischenprodukte nicht in allen Fällen reproduzierbar sind.

¹²⁾ L. Malatesta, Gazz. chim. ital. **81**, 596 (1951).

¹³⁾ L. Almasi und L. Paskucz, Chem. Ber. **98**, 3546 (1965).

¹⁴⁾ T. Zincke und K. Eismayer, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 751 (1918).

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß (CaCl₂-Rohr) vorgenommen. Die IR-Spektren sind mit einem Zeiss UR-10-Spektrophotometer aufgenommen (Küvette mit 0.02 mm Schichtdicke).

Allgemeine Darstellung der Verbindungen des Typs A—S—A (3—5): Bei 5° rührt man in 0.2 Mol absol. Äthanol bzw. Dimethylanilin bzw. 4-Methyl-thiophenol in 100 ccm Petroläther (29°) eine Lösung von 0.1 Mol Piperidino-schwefelchlorid in 200 ccm Petroläther ein, wobei die Temperatur 10° nicht übersteigen soll. Nach 24 Stdn. Aufbewahren bei Raumtemp. wird vom Piperidin-hydrochlorid abfiltriert.

Diäthylsulfoxylat (3): Das Lösungsmittel wird bei 15 Torr und Raumtemp. im CO₂-Strom entfernt und der Rückstand bei 22—23°/4 Torr destilliert (bei höheren Temperaturen konnten wir keine Präparate mit befriedigender Molrefraktion erhalten). Sdp.₄ 22—23°, n_D^{20} 1.4200, d_4^{20} 0.9736, Ausb. 65%. Gef. 1.83 Äthoxylgruppen.

C₄H₁₀O₂S (122.2) Ber. S 26.24 MR_D 32.16
Gef. S 25.77 MR_D 31.76 Mol.-Gew. 129.0 (kryoskop. in Benzol)

Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-sulfid (4) und Di-p-tolyl-trisulfid (5): Die Reaktionslösungen *) werden mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet, vom Lösungsmittel bei 15 Torr befreit und der kristalline Rückstand aus absol. Äthanol (4) bzw. Methanol (5) umkristallisiert.

4: Schmp. 119° (Lit.⁹): Schmp. 119°; Misch-Schmp. ohne Depression). Ausb. 70%.

C₆H₂₀N₂S (272.4) Ber. C 70.54 H 7.40 S 11.77 Gef. C 70.50 H 7.11 S 11.59

5: Schmp. 78° (Lit.¹⁰): Schmp. 76°; Misch-Schmp. ohne Depression). Ausb. 90%.

C₁₄H₁₄S₃ (278.4) Ber. C 60.38 H 5.23 S 34.39 Gef. C 60.71 H 5.43 S 34.49

Allgemeine Darstellung der Verbindungen des Typs A—S—B (6, 7): Zu der auf 0° gekühlten Lösung von 0.1 Mol absol. Äthanol bzw. 4-Methyl-thiophenol in 200 ccm Petroläther und 0.1 Mol wasserfreiem Pyridin wird eine Lösung von 0.1 Mol Piperidino-schwefelchlorid und 0.1 Mol wasserfreiem Pyridin in 200 ccm Petroläther langsam unter energischem Rühren getropft und dann 24 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Das Pyridin-hydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet, das Lösungsmittel bei 25 Torr entfernt und der Rückstand destilliert.

Piperidino-äthoxy-sulfid (6): Sdp._{0.4} 43°, n_D^{20} 1.4811, d_4^{20} 1.0194, Ausb. 65%.

C₇H₁₅NOS (161.2) Ber. C 52.13 H 9.37 N 8.68 S 19.88
Gef. C 51.90 H 9.53 N 8.86 S 19.76

Piperidino-p-tolyl-disulfid (7): Sdp._{0.5} 128°, n_D^{25} 1.5986, d_4^{25} 1.1145, Ausb. 75%.

C₁₂H₁₇NS₂ (239.4) Ber. N 5.85 S 26.79 Gef. N 5.72 S 27.17

Chlor-p-tolyl-disulfid (8): In eine Lösung von 0.02 Mol 7 (4.8 g) in 50 ccm Petroläther/absol. Äther (2:1) wird ungefähr 15 Min. ein trockener Chlorwasserstoff-Strom geleitet, wobei sich Piperidin-hydrochlorid ausscheidet. Der Niederschlag wird schnell unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt und der Rückstand im CO₂-Strom destilliert, wobei eine tiefrote sehr unbeständige Flüssigkeit (8) erhalten wird. Sdp._{0.5} 77°, n_D^{25} 1.2801, d_4^{25} 1.6365. Molrefraktion und Schwefelbestimmung weichen um etwa 1% von den ber. Werten ab.

*) Der größte Teil von 5 fällt zusammen mit dem Piperidin-hydrochlorid aus und wird durch Waschen mit Wasser davon befreit.

O.O-Diäthyl-*S*-[*p*-tolyl-mercapto]-dithiophosphat (9): Zu einer Lösung von 0.01 Mol **8** in 20 ccm Petroläther wird eine Lösung von 0.01 Mol *O.O*-Diäthyl-thiophosphorsäure in 20 ccm Petroläther bei 0° unter Einleiten eines trockenen Luftstroms getropft, wobei die rote Farbe von **8** verschwindet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 10 Torr wird der Rückstand zweimal destilliert. Ausb. 50%, Sdp._{0.5} 138°, n_D^{20} 1.5931, d_4^{20} 1.1983 (Lit.¹¹⁾: n_D^{20} 1.5931, d_4^{20} 1.1975).

C₁₁H₁₇O₂PS₃ (308.4) Ber. P 10.04 Gef. P 9.99

Di-p-tolyl-trisulfid (**5**) aus **8**: Wie vorstehend mit *p*-Methyl-thiophenol. Das erhaltene kristalline Produkt kommt aus Äthanol mit Schmp. 78°. Misch-Schmp. mit authent. **5**¹⁰ ohne Depression. Ausb. 85%.

Umsetzung von **6** mit Chlorwasserstoff zu **3**: Durch eine Lösung von 0.1 Mol **6** in 100 ccm absol. Petroläther wird bei 0° 30 Min. trockener Chlorwasserstoff geleitet, wobei sich die Lösung trübt und Piperidin-hydrochlorid ausscheidet. Dieses wird rasch unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt, der Rückstand destilliert: Frakt. 1 Sdp.₄ 20–22° (3 g), Frakt. 2 Sdp.₄ 22–72° (5 g), Frakt. 3 Sdp.₄ 72–74° (5 g).

Frakt. 1 erwies sich als **3**, Frakt. 3 als Piperidino-schwefelchlorid, da bei Versetzen mit (C₂H₅O)₂P(S)SH nach der von uns früher beschriebenen Methode³ Bis-[*O.O*-diäthyl-thiophosphoryl]-trisulfid (**2b**, R = C₂H₅) erhalten wurde; aus Äthanol Schmp. 73.5°, Mischprobe ohne Depression.

Bis-[*O.O*-diäthyl-thiophosphoryl]-trisulfid (**10**): Zu einer Lösung von 0.01 Mol **6** in 25 ccm Petroläther/Äther (1:10) wird die Lösung von 0.03 Mol *O.O*-Diäthyl-dithiophosphorsäure (Mol-Verhältnis 1:3) in 15 ccm desselben Gemisches unter Rühren getropft. Das ausgeschiedene Piperidinium-[*O.O*-diäthyl-dithiophosphat]*) wird rasch abfiltriert, das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt und in einer Vorlage bei –70° gesammelt; der Rückstand kristallisiert bei Abkühlung.

In der Vorlage konnte Äthanol mit Hilfe der Jodoformprobe nachgewiesen werden. Der Rückstand gibt aus absol. Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 73.5°. Mischprobe mit authent. **10**^{12,13} ohne Depression.

Bei der analogen Umsetzung im Mol-Verhältnis 1:2 wird nach Entfernen des Lösungsmittels und Äthanol bei der Aufarbeitung eine Fraktion erhalten (Sdp._{0.2} 38–39°, n_D^{20} 1.4815, d_4^{20} 1.020), deren IR-Spektrum mit dem von **6** übereinstimmt. Der Rückstand wurde als **10** identifiziert.

*) Schmp. 57°, gibt keine Depression mit dem durch direkte Synthese erhaltenen Addukt aus Piperidin und *O.O*-Diäthyl-dithiophosphorsäure.