

Über Chalkogenolate, LXXI¹⁾

Notiz zur Thiolyse von Alkylenbis(thioimidsäureestern)

Gerhard Gattow* und Klaus Hanewald

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz,
 Joh.-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

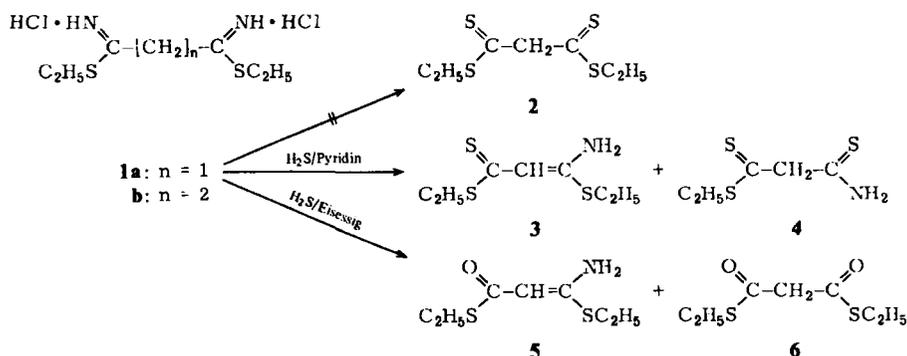
Eingegangen am 20. Januar 1976

In Fortführung unserer Untersuchungen¹⁾ zur Darstellung von Tetrathiooxalsäure und deren Derivate haben wir versucht, Tetrathiomalonsäure und -bernsteinsäure darzustellen. Im folgenden wird über einen möglichen Weg zur Gewinnung von Estern der Tetrathiosäuren durch Thiolyse der entsprechenden Bis(thioimidsäureester)-dihydrochloride **1a** und **b** mit H₂S berichtet.

Die Umsetzung von Dithiooxaldiimidsäureestern mit H₂S führt zu Dithiooxamid¹⁾. – Scheithauer und Mayer²⁾ sowie Barnikow und Strickmann³⁾ beschrieben die Darstellung von verschiedenen Thiomalonsäure-diäthylestern mit unterschiedlichem Schwefelgehalt durch Thiolyse bzw. Hydrolyse aus den entsprechenden Thioimidsäureester-hydrochloriden. Die Darstellung der Tetrathioverbindung **2** gelang jedoch nicht²⁾. Neuere Untersuchungen⁴⁾ lassen die Darstellung des Esters **2** auf diesem Wege⁵⁾ fraglich werden. – Tetrathiobernsteinsäureester sind noch nicht beschrieben worden.

1. Thiolyse von Dithiomalondiimidsäure-diäthylester-dihydrochlorid (**1a**)

Der Tetrathiomalonsäureester **2** sollte durch Umsetzung des Hydrochlorids **1a** mit H₂S darstellbar sein.



¹⁾ LXX. Mittel.: U. Reuter und G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem. 421, 143 (1976).

²⁾ S. Scheithauer und R. Mayer, Chem. Ber. 100, 1413 (1967).

³⁾ G. Barnikow und G. Strickmann, Chem. Ber. 100, 1428 (1967).

⁴⁾ R. Radeqlia, S. Scheithauer und R. Mayer, Z. Chem. 14, 20 (1974).

⁵⁾ R. Radeqlia, S. Scheithauer und R. Mayer, Z. Naturforsch., Teil B 24, 283 (1969).

Nach Scheithauer und Mayer²⁾ fällt bei der Thiolyse des Hydrochlorids **1a** ein gelbes Öl an, das sich jedoch bei der Destillation im „Feinvakuum“ zersetzt und das nicht identifiziert wurde. Wir haben die entsprechende Reaktion unter Variation der Suspensions- bzw. Lösungsmittel nachvollzogen.

Die Ausgangskomponente **1a** wurde nach bekannten Verfahren durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Benzol-²⁾ oder Dioxan^{3,6)}-Lösung von Malonodinitril und Äthanthiol bei 0°C in quantitativer Ausbeute hergestellt.

Die Reaktion von in Pyridin suspendiertem Hydrochlorid **1a** mit H₂S bei Raumtemperatur führt zu einem granatroten viskosen Öl, das ein Gemisch aus gelbem kristallinem 3-Amino-3-(äthylthio)dithioacrylester (**3**) und rotem öligem Trithiomalonsäure-äthylester-amid (**4**) darstellt und sauber säulenchromatographisch getrennt werden kann. Die Zusammensetzung und Struktur der beiden Verbindungen konnte durch chemische und spektroskopische Methoden gesichert werden.

Das leicht gelb gefärbte, ölige Reaktionsprodukt aus in Eisessig gelöstem Hydrochlorid **1a** und H₂S stellt ebenfalls ein Gemisch dar. Die säulenchromatographische Trennung ergab 3-Amino-3-(äthylthio)thioacrylsäure-S-äthylester (**5**) und wenig Dithiomalonsäure-S,S-diäthylester (**6**), deren Konstitutionen mit chemischen und spektroskopischen Methoden gesichert wurden.

Es kann angenommen werden, daß bei der Reaktion primär der Dithioacrylsäureester **3** entsteht, der dann mit dem Eisessig unter Austausch des doppelt gebundenen Schwefels gegen Carbonylsauerstoff zu **5** weiter reagiert. Die Bildung des Dithioesters **6** kann auch durch Hydrolyse des Hydrochlorids **1a** mit im Eisessig vorhandenen Spuren Wasser erklärt werden²⁾. — Bei dem Thioacrylsäureester **5** liegt die Absorption der C=O-Schwingung bei 1612 cm⁻¹. Diese Zuordnung ist bezüglich der Bandenlage problematisch, jedoch wurde sie bei Verbindungen des Typs X—C=C—C=O mit X = NH₂ in diesem Bereich (1625–1571 cm⁻¹) beobachtet⁷⁾.

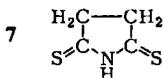
In Anlehnung an die Methode von Hartke und Hoppe⁸⁾, die Versuche mit den anlogen Oxalsäurederivaten durchführten, wurde der freie Dithiomalondiimidsäure-diäthylester (aus **1a** mit NaHCO₃ hergestellt) in Äther/Eisessig bei -10°C mit H₂S behandelt. Es entstand der reine Dithioacrylsäureester **3**.

Die Thiolyse von in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid gelöstem Hydrochlorid **1a** mit H₂S führt zu einem Gemisch aus **3** und **6**, das sich säulenchromatographisch trennen läßt. — Eine direkte Reaktion des Hydrochlorids **1a** mit flüssigem H₂S bei -78°C konnte nicht beobachtet werden.

2. Thiolyse von Dithiobernsteindiimidsäure-diäthylester-dihydrochlorid (**1b**)

Bei der Umsetzung des Hydrochlorids **1b** mit H₂S sollten Tetrathiobernsteinsäure-diäthylester oder analoge Verbindungen, wie sie bei der Thiolyse des Hydrochlorids **1a** auftreten, entstehen.

Bei der Einwirkung von H₂S auf in Pyridin suspendiertes Hydrochlorid **1b**, das analog **1a** hergestellt wurde, entsteht das bereits beschriebene zitronengelbe Dithiosuccinimid (**7**)⁹⁾.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für die uns zur Verfügung gestellten Hilfsmittel.

⁶⁾ S. M. McElvain und J. P. Schröder, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 40 (1949).

⁷⁾ H. F. Holtzclaw, J. P. Collman und R. Alvie, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1100 (1958).

⁸⁾ K. Hartke und H. Hoppe, Chem. Ber. **107**, 3121 (1974).

⁹⁾ P. Nuhn, H. J. Nitzsche und G. Wagner, Pharmazie **29**, 267 (1974).

Experimenteller Teil

Die Trennung (keine quantitative Aufarbeitung, Ausbeuten 20–40%) und Reinheitsprüfung erfolgte chromatographisch: Säule (50 cm × 1 cm) mit Kieselgel (reinst, 0,05–0,2 mm), Chloroform als Laufmittel. Silicagelplatten, aufsteigende Chromatographie, verschiedene Laufmittel (s. R_F -Werte)

Massenspektren: Spektrometer CH 4 der Fa. Atlas (Elektronenstoßionisation, 70 eV). – Kernresonanzspektren: Varian-A 60-Gerät, TMS interner Standard. – IR-Spektren: Spektrophograph III/G der Fa. Leitz. – UV-Spektren: Unicam SP 800. – Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz durch. Die Bestimmung des Schwefels erfolgte gravimetrisch als BaSO_4 .

Arbeitsvorschrift 1: In eine Suspension von 20 g des Hydrochlorids **1a**, hergestellt nach²⁾, in 150 ml Pyridin wird bei Raumtemp. 8 h trockenes H_2S eingeleitet. Das tiefgelbe Reaktionsgemisch wird in 500 ml kalte halbkonz. Salzsäure gegossen und die Lösung anschließend mehrfach mit insgesamt 400 ml Diäthyläther extrahiert. Nach Trocknen der Äther-Phase mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert. Als Rückstand verbleibt ein granatrotes Öl, das ein Gemisch aus **3** und **4** darstellt. Die Trennung erfolgte säulenchromatographisch (s. oben).

Arbeitsvorschrift 2: In eine Lösung von 20 g des Hydrochlorids **1a** in Eisessig wird 3 h bei Raumtemp. trockenes H_2S eingeleitet. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt eine leicht gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die ein Gemisch aus **5** und **6** ist. Säulenchromatographische Trennung (s. oben).

Arbeitsvorschrift 3: In Anlehnung an die Methode von *Hartke* und *Hoppe*⁹⁾ wurden 20 g Hydrochlorid **1a** durch Eintragen in 200 ml halbkonz. NaHCO_3 -Lösung neutralisiert. Der freie Imidsäureester, der sich als ölige Flüssigkeit abscheidet, wird zweimal mit je 50 ml Diäthyläther ausgeschüttelt. Nach Trocknen der ätherischen Phase mit Na_2SO_4 werden 100 ml Eisessig hinzugefügt und die Lösung 3 h mit H_2S bei -10°C thiolysiert. Nach Absaugen von ausgefallenem Ammoniumacetat wird das Lösungsmittelgemisch schonend abdestilliert. Es verbleibt reines gelbes **3**.

Arbeitsvorschrift 4: Durch Umsetzung eines Gemisches von 15 g Bernsteinsäuredinitril und 28 ml Äthanthiol in 150 ml Benzol mit Chlorwasserstoff bei 0°C (Dauer 3 h) wurde das Hydrochlorid **1b** hergestellt. In eine Suspension von 20 g **1b** in 150 ml Pyridin wird bei Raumtemp. 3 h trockenes H_2S eingeleitet. Dann wird in 500 ml kalte halbkonz. Salzsäure gegossen und anschließend mit insgesamt 400 ml Diäthyläther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherphase mit Na_2SO_4 wird der Äther abdestilliert. Als Rückstand verbleibt zitronengelbes Dithiosuccinimid (**7**), das aus CCl_4 umkristallisiert wird.

3-Amino-3-(äthylthio)dithioacrylsäure-äthylester (3): Gelbe Plättchen, Schmp. 51°C , $d_4^{20} = 1.282$ g/ml. $R_F = 0.492$ (Äther), 0.329 (Benzol), 0.393 (Chloroform). – MS (25°C)¹⁰⁾: $m/e = 207$ (5%, M^+), 178 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 146 (18, $\text{M}^+ - \text{SC}_2\text{H}_5$), 84 (51, $\text{S}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{NH}_2^+$), 62 (39, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}^+$). Aus dem Verhältnis $^{32}\text{S}:^{34}\text{S}$ von 100:13 des Molekülpeaks errechnet sich ein Gehalt von 3 S-Atomen pro Molekül. – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 9-7.5$ (breit, NH_2), 5.95 (s, =CH), 3.05 (q, CH_2), 2.88 (q, CH_2), 1.87 (t, CH_3), 1.18 (t, CH_3) ppm. – IR¹¹⁾: 3350 st (NH_2), 3322 st (NH_2), 2958 m, 2924 st, 2857 m, 1585 sst (C=C), 1555 sh, 1538 sh, 1470 sst (δCH), 1445 sst (δCH), 1429 sh, 1396 sh, 1373 m, 1314 sh, 1275 st, 1259 st, 1219, 1060 st (C=S), 1027 m, 968 s,

¹⁰⁾ Außerdem treten noch die um jeweils zwei Einheiten höheren Massen des Isotops ^{34}S auf.

¹¹⁾ sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, sh = Schulter.

900 m, 798 m, 782 st, 778 sh, 743 s, 698 m, 677 s, 637 st (C-S), 618 st (C-S), 538 s cm^{-1} . – UV (Äther): λ_{max} (lg ϵ) = 219 (4.09), 267 (3.25), 325 (4.11), 372 nm (4.36).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NS}_3$ (207.4) Ber. C 40.97 H 6.28 N 6.83 S 46.83
Gef. C 40.08 H 6.29 N 6.56 S 46.85

Trithiomalonsäure-äthylester-amid (4): Rotes, hochviskoses Öl, das lichtempfindlich ist. R_F = 0.362 (Äther), 0.0705 (Benzol), 0.115 (Chloroform). – MS (18°C)¹⁰: m/e = 179 (81%, M^+), 150 (34, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 118 (12, $\text{M}^+ - \text{SC}_2\text{H}_5$), 105 (10, $\text{SCSC}_2\text{H}_5^+$), 74 (49, $\text{CH}_2\text{CSNH}_2^+$), 61 (15, SC_2H_5^+), 60 (100, SCNH_2^+). – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): δ = 8.5–6.0 (breit, NH_2), 4.45 (s, CH_2), 3.33 (q, SCH_2), 1.47 (t, CH_3) ppm. – IR¹¹: 3231 m (NH_2), 3058 m, 2954 st, 2919 st, 2857 m, 2638 m, 1613 sh, 1579 st (2. Thioamidbande), 1463 sst, 1365 m, 1256 sst (C=S), 1119 st, 1048 st, 1023 st, 977 m, 963 m, 888 m, 800 st, 690 m, 662 m, 642 m (C-S), 622 m cm^{-1} .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{NS}_3$ (179.3) Ber. C 33.5 H 5.03 N 7.82 S 53.63
Gef. C 33.7 H 5.12 N 7.76 S 50.8.

3-Amino-3-(äthylthio)thioacrylsäure-S-äthylester (5): Rötliches Öl. R_F = 0.42 (Chloroform). – MS (18°C)¹⁰: m/e = 191 (11%, M^+), 130 (100, $\text{M}^+ - \text{SC}_2\text{H}_5$), 89 (31, $\text{OCSC}_2\text{H}_5^+$), 68 (56, OCCCNH_2^+), 62 (35, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}^+$). Aus der Isotopenverteilung $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ des Molekülpeaks (100:9) folgt, daß im Molekül 2 S-Atome enthalten sind. – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): δ = 8–6 (breit, NH_2), 5.02 (s, =CH), 2.875 (q, CH_2), 2.80 (q, CH_2), 1.350 (t, CH_3), 1.217 (t, CH_3) ppm. – IR¹¹: 3384 st (NH_2), 3262 st (NH_2), 3175 m, 3105 s, 2958 m, 2929 m, 2857 m, 1612 sh (C=O), 1577 sst (C=C), 1557 sh, 1506 sh, 1481 sst, 1447 st, 1408 m, 1370 m, 1259 st, 1235 m, 1110 sst, 1046 st, 1029 st, 969 m, 879 st, 745 sh, 710 st (C-S), 656 s, 573 s cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NOS}_2$ (191.4) Ber. C 43.98 H 6.81 N 7.33 Gef. C 43.78 H 6.67 N 7.46

Dithiomalonsäure-S,S-diäthylester (6): Farblose Flüssigkeit. Sdp. $84-87^\circ\text{C}/2.5$ Torr (Lit.²¹ $109^\circ\text{C}/2.5$ Torr). n_D^{25} = 1.5222 (Lit.²¹ n_D^{20} = 1.5179). R_F = 0.58 (Chloroform). – MS (18°C)¹⁰: m/e = 192 (6%, M^+), 131 (37, $\text{M}^+ - \text{SC}_2\text{H}_5$), 89 (100, $\text{OCSC}_2\text{H}_5^+$), 62 (19, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}^+$). Metastabiler Peak bei m/e = 89.5 (= $131^2/192$). – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): δ = 3.70 (s, CH_2 , 2H), 2.92 (q, CH_2 , 4H), 1.292 (t, CH_3 , 6H) ppm. – IR¹¹: 2967 m, 2923 m, 2858 s, 1695 sh, 1669 sst (C=O), 1453 sh, 1446 m, 1408 m, 1392 sh, 1374 m, 1277 sh, 1259 st, 1189 m, 1115 m, 1066 st, 1052 st, 1034 st, 990 st, 970 st, 915 s, 830–714 s, 685 m (C-S), 638 m cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ (192.3) Ber. C 43.72 H 6.29 Gef. C 43.54 H 6.34

Dithiosuccinimid (7): Gelbe Nadeln, Schmp. 104°C (Lit.⁹¹ $100-105^\circ\text{C}$). d_4^{20} = 1.212 g/ml. R_F = 0.407 (Chloroform). – MS (18°C)¹⁰: m/e = 131 (100%, M^+), 102 (10, SCNCS^+), 99 (24, $\text{M}^+ - \text{S}$), 98 (29, $\text{M}^+ - \text{SH}$), 72 (12, H_2CSN^+), 71 (34, HCCSN^+), 60 (14, $\text{CH}_3\text{CSH}^+?$), 58 (18, H_2CCS^+ und NCS^+). – Die $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und UV-Spektren stimmen mit den Angaben in der Literatur⁹¹ überein.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}_2$ (131.2) Ber. C 36.64 H 3.82 N 10.68 Gef. C 36.95 H 4.02 N 10.55

[17/76]