

Untersuchungen über zwei neue Thiuramdisulfide

Von

A. Musil, O. Wawschinek und J. Leitner

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Karl-Franzens-Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. März 1964)

Zwei neue Thiuramdisulfide, das Bis(2-methoxyäthylthiocarbamoyl)-disulfid und das Tetra-2-methoxyäthyl-thiuramdisulfid, wurden dargestellt, und Strukturuntersuchungen mittels UV- und IR-Spektrographie durchgeführt.

Während der Untersuchungen, die wir bezüglich der Eigenschaften von Thiuramdisulfiden als Reagentien in der analytischen Chemie durchführten, stellten wir einige dieser Substanzen dar¹. Unter ihnen erwies sich das von uns hergestellte Dimorpholin-thiuramdisulfid als sehr spezifisches und empfindliches Kupferreagens². Im Laufe der Untersuchungen stellten wir auch das Bis(2-methoxy-äthylthiocarbamoyl)-disulfid und das Tetra-2-methoxyäthyl-thiuramdisulfid dar. Diese beiden Verbindungen zeigten analytisch gegenüber dem Dimorpholinthiuramdisulfid zwar keine neuen oder empfindlicheren Reaktionen; da diese beiden Substanzen jedoch in der organischen Literatur noch nicht beschrieben waren und außerdem einige bei den anderen Disulfiden noch nicht beobachtete Eigenschaften zeigten, untersuchten wir sie näher.

Experimenteller Teil

1. Bis(2-methoxyäthylthiocarbamoyl)-disulfid (I)

5 ml 2-Methoxyäthylamin, gelöst in 15 ml Methanol, werden bei ungefähr 5°C portionsweise mit 2,5 ml CS₂ zur Reaktion gebracht. Ein Überschuß

¹ J. v. Braun, Ber. dt. chem. Ges. **35**, 819 (1902).

² A. Musil, O. Wawschinek und J. Leitner, Mikrochim. et ichnoanal. Acta [Wien] **1963**, 355.

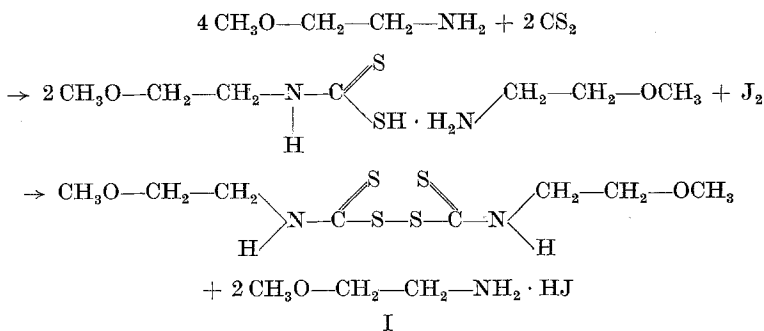
von CS₂ ist auf jeden Fall zu vermeiden. Das entstandene, sich in Lösung befindende Dithiocarbamat erwärmt man nun auf Zimmertemp. und oxydiert es langsam mit methylalkohol. Jodlösung (0,15 g J₂ pro ml des Lösungsmittels). Der Niederschlag, der nun fast rein weiß ausfällt, wird einige Male mit Äthanol oder Methanol gewaschen und schließlich bei 50°C getrocknet.

Ein Umkristallisieren der Substanz ist nicht möglich, da sich die Verbindung beim Erhitzen zersetzt, wobei Schwefel und ein Senföl entstehen. Das Senföl ist leicht an seinem charakteristischen Geruch zu erkennen. Dies ist ja auch die Zersetzungsreaktion, die dialkylierten Thiuramdisulfiden eigen ist. Stäbchen, Schmp. 89–91°C. UV-Spektrum: Abb. 1.



Abb. 1

Reaktionsgleichung



C₈H₁₆N₂O₂S₄. Ber. C 32,00, H 5,34, N 9,34, S 42,70.
Gef. C 31,97, H 5,41, N 9,53, S 41,95.

Diese Verbindung zeigt nun folgende Eigenart: Löst man das Produkt in Dioxan oder Tetrahydrofuran (*THF*), so gibt es nur mit Cu⁺⁺ eine Farbreaktion, wogegen bei acetonischen Lösungen positive analytische Reaktionen mit beinahe allen Kationen des periodischen Systems erhalten werden. Dioxan und *THF* sind bekanntlich im Gegensatz zu Aceton vollkommen unpolar, und auch der Sauerstoff ist in beiden Lösungsmitteln bei weitem nicht so elektronegativer wie in Aceton.

Das UV-Absorptionsspektrum von II (Abb. 2) stimmt gut mit bekannten Kurven der tetra-alkylierten Thiuramdisulfide überein².

Somit waren die Voraussetzungen geschaffen, um durch IR-Aufnahmen das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken bei Bis(2-methoxyäthyl-

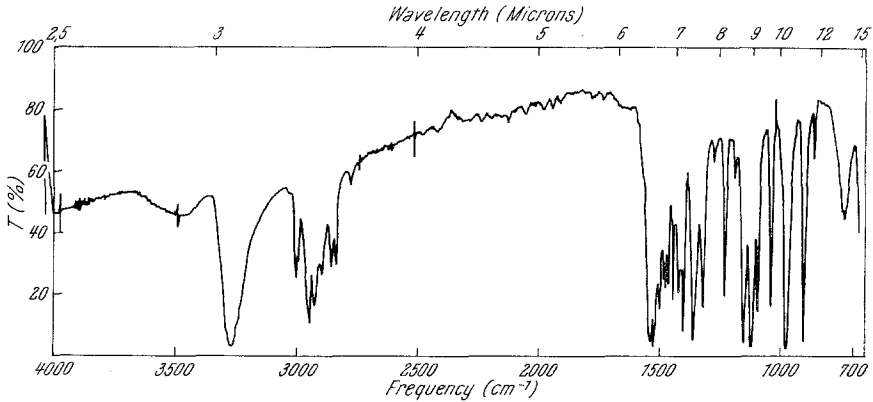


Abb. 3

thiocarbamoyl)-disulfid (I) — außer auf chemischem Wege — auch noch auf physikalischem Wege beweisen zu können.

In Abb. 3 ist die IR-Kurve von Bis(2-methoxyäthylthio-carbamoyl)-disulfid (I), in Abb. 4 die von Tetra-methoxyäthyl-thiuramdisulfid(II)

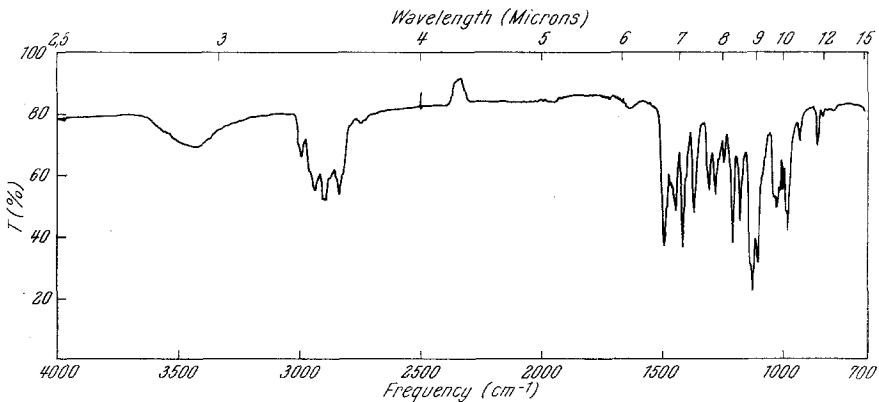
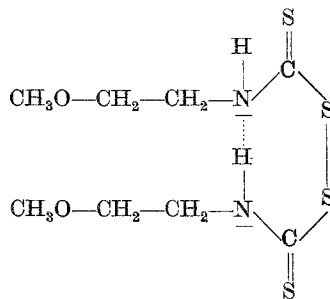


Abb. 4

wiedergegeben. Betrachtet man die beiden Kurven, so können folgende Unterschiede festgestellt werden: Bei 3270 cm^{-1} tritt bei I eine Bande auf, die bei der tetraalkylierten Verbindung (II) fehlt und die der freien NH-Bande zugeordnet werden kann. Bei 1525 cm^{-1} ist bei der dialky-

lierten Verbindung eine Feinstruktur zu sehen, die auf Assoziation hindeutet. Auch diese Feinstruktur fehlt bei der tetraalkylierten Verbindung. Die eindeutigste Erklärung gibt die Bande bei 740 cm^{-1} . Es tritt in diesem Bereich die γ -N—H-Deformationsschwingung auf ($800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$), die eine senkrecht zur Gruppenebene stattfindende Schwingung ist. Diese ist für assoziierte Verbindungen charakteristisch³.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse kann als sicher angenommen werden, daß Bis(2-methoxyäthylthiocarbamoyl)-disulfid zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken neigt. Auf Grund des chemischen Verhaltens und der IR-Kurve wurde Formel III angenommen:



III

Hier findet sich sowohl eine freie als auch eine assoziierte N—H-Gruppe. Nun ist auch einzusehen, daß in *THF* und Dioxan die intramolekulare Wasserstoffbrücke bestehen bleibt, da durch diese unpolaren Lösungsmittel eine Sprengung der $\text{N—H} \dots \text{N}$ -Brücke unwahrscheinlich ist, während durch Aceton eine Aufsprengung der Brücke ohne weiteres anzunehmen ist, da sich $\text{C=O} \dots \text{HN}$ -Wasserstoffbrücken viel leichter bilden, als $\text{N} \dots \text{H—N}$ -Brücken. Jene sind außerdem viel stabiler und ihre Bildung wird auch energetisch begünstigt.

³ R. Mecke und R. Mecke, Chem. Ber. **89**, 343 (1956).