

CIS- UND TRANS-DIMERCAPTOÄTHYLEN 1)

Werner Schroth

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Received 28 November 1964)

Kürzlich teilten wir eine rationelle Synthese des cis-Dinatrium-dithioäthylens (IIa) mit ²⁾. Diese beruht auf der reduktiven Entbenzylierung des aus cis-Dichloräthylens einfach erhältlichen cis-Dibenzyl-dithioäthylens (IIIa). Ein zweites Verfahren besteht in der basischen Alkoholyse von 1.3-Dithiolon-(2) ^{2, 3)}. Aus IIa konnte das bei Raumtemperatur leicht di- und polymerisierende cis-Dimercaptoäthylens Ia freigelegt und isoliert werden ⁴⁾.

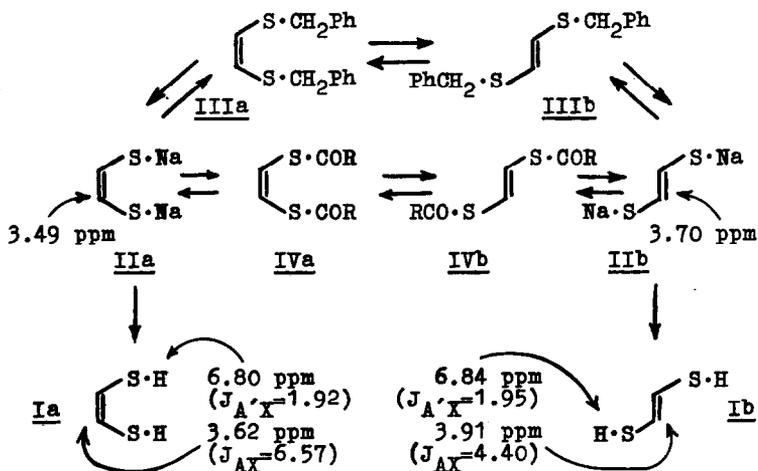
1) Vorgetragen am 21. 10. 1964 auf der Hauptjahrestagung in Leipzig.

2) W. Schroth und J. Peschel, Chimia 18, 171 (1964).

3) R. Mayer und B. Gebhardt, Chem. Ber. 97, 1298 (1964).

4) Der Siedepunkt für Ia liegt in l.c. ³⁾ (Sdp._{0.5} 122-126°C) etwa 100°C höher als der in l.c. ²⁾ (Sdp._{0.2} 25-26°C) und damit praktisch im Bereich des in l.c. ²⁾ angegebenen "flüssigen Dimeren" (Sdp._{0.5} 120°C, farbloses Öl von lauchartigem Geruch; Dimethyldithioäther Sdp.₁₀ 183°C, n_D²⁰ 1.6363). Während das in l.c. ³⁾ bereitete Präparat ein "orangefarbenes Öl von eigenartigem, nicht aufdringlichem Geruch" darstellt, ist es nach l.c. ²⁾ völlig farblos und von äußerst aggressiver, vor allem im Stirnhöhlenbereich nachhaltig schleimhautreizender Wirkung. Im IR-Spektrum (Film)

Die nachstehende Reaktionsfolge führte uns nun zum trans-Dimercaptoäthylen Ib:



IIIa ²⁾ wird bei 200°C in etwa 30- bis 40-proz. Ausbeute zum trans-Dibenzyl-dithioäthylen (**IIIb**; Schmp. 96°C) isomerisiert. Dessen reduktive Spaltung mit Natrium in Äthanol oder Butanol ergibt das trans-Dinatrium-dithioäthylen (**IIB**), erfolgt aber, im Gegensatz zur Spaltung der cis-Verbindung **IIIa** ²⁾, zu langsam und unvollständig. Präparativ zweckmäßiger spaltet man daher **IIIb** mit Natrium in flüssigem Ammoniak und isoliert das Reaktionsprodukt nach Verdampfen des Ammoniaks, Aufnehmen in Wasser, Ausäthern des nebenher ge-

treten nach l.c. ³⁾ drei ν_{CH} -Banden bei 3030, 3060 und 3090 cm^{-1} , nach l.c. ²⁾ zwischen 3000 und 3100 cm^{-1} nur eine, nach kurzer Zeit wegen Di- und Polymerisation von **Ia** verschwindende Bande bei 3045 cm^{-1} auf. Diese Angaben in l.c. ³⁾ sind u. E. mit einem Vorliegen des monomeren **Ia** nicht vereinbar.

bildeten Dibenzyls (ca. 10%) und Toluols und Behandeln mit Acetanhydrid als trans-Diacetyl-dithioäthylen (IVb, R = CH₃; Schmp. 113°C; Ausbeute, bezogen auf IIIb ca. 65% d.Th.), aus dem man mittels methanolischer Natriummethylat-Lösung IIB kristallin gewinnt ⁵⁾. Auch über die thermische Isomerisierung (bei 250°C) von IVa (R = CH₃; vergl. l.c.⁵⁾) zu IVb (R = CH₃) bietet sich ein, präparativ allerdings nicht empfehlenswerter Zugang zu IIB.

Die reduktive Spaltung von IIIb benötigt wesentlich längere Reaktionszeiten als die von IIIa. IVb wird deutlich langsamer verseift als IVa (jeweils R = CH₃) ⁶⁾.

Aus IIB läßt sich das trans-Dimercaptoäthylen Ib (farbloses, stark schleimhautreizendes Öl; Sdp._{0.25} 32°C; Schmp. -24°C; n_D²⁵ 1.6229; λ_{max} Äthanol 248 nm ⁷⁾) freilegen.

Die cis-Verbindungen Ia und IIa (V, R = H) besitzen, soweit dem Vergleich ihrer NMR-Spektren mit denen der trans-Isomeren Ib ^{8a, 8b)} bzw. IIB ^{8a, 8c)} zu entnehmen ist, keinen besonders ausgeprägten p-d-Bindungsanteil zwischen den

5) Das analog erhältliche cis-Diacetyl-dithioäthylen (IVa, R = CH₃; Schmp. 87°C) ist vorteilhaft zu Ringschlußreaktionen mit ω-Dihalogeniden unter Verdünnungsbedingungen zu verwenden, indem man die stabile gemeinsame Lösung von IVa (R = CH₃) und Dihalogenid in das basische Reaktionsmedium eintropft (vergl. l.c.¹¹⁾).

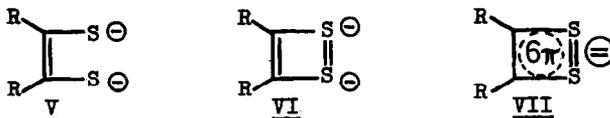
6) a: E. Hoyer, R. Kemmler und W. Schroth, unveröffentlichte Versuche. b: Verseifungsgeschwindigkeit $k_{IVa(R=CH_3)} = 3.7 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; $k_{IVb(R=CH_3)} = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (Titration bei p_H 7.7 und 30°C in 0.5 millimolarer 10-proz. methanolisch-wäßriger Lösung mit 0.01 n wäßriger Kalilauge).

7) Für Ia: n_D²⁵ 1.6085; λ_{max} Äthanol 236 nm.

8) a: A. Zschunke und W. Schroth, unveröffentlichte Versuche. b: Aufgenommen in CCl₄/Tetramethylsilan.

c: Aufgenommen in Methanol.

S-Atomen, wiewohl ein solcher (im Sinne der Strukturen VI und VII, R = H bzw. CN) dem Dinatrium-dithiomaleinsäure-dinitril (V, R = CN) zugesprochen wird ⁹⁾.



Im IR-Spektrum von Ib (Film) beobachtet man ein baldiges Abnehmen der trans-Wagging-Schwingung bei 925 cm^{-1} und das Erscheinen einer neuen ν_{CH} -Bande ($-\text{CH}_2$ -Gruppe) bei 2920 cm^{-1} , was auf Di- und vor allem Polymerisation beruht (vergl. l.c.²⁾).

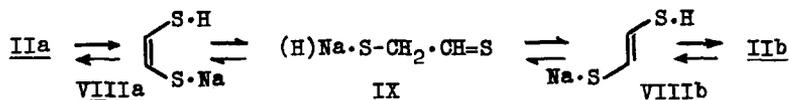
Ib bzw. Iib werden charakterisiert durch Überführung in das trans-Bis-2.4-dinitrophenyl-dithioäthylen (Schmp. 263°C) und in das trans-Dibenzoyl-dithioäthylen IVb (R = C_6H_5 ; Schmp. 178°C), das auch einfach durch thermische Isomerisierung des cis-Analogons IVA (R = C_6H_5) ²⁾ entsteht. Mit Schwermetallsalzen (z.B. Cu-, Fe- oder Ni-Salzen) gibt Iib wie Iia ²⁾ schwerlösliche, tief farbige, offenbar polymere Komplexe. Bei Metallunterschuss werden in reversibler Weise rote Lösungen erhalten. Ein erhöhtes Reduktionsvermögen von Ib zeigt sich in der (auch an Ia beobachteten ²⁾) relativ raschen Entfärbung von Methylorange.

Iia und Iib isomerisieren in wässriger Lösung nach einigen Stunden teilweise ineinander. In D_2O sind nach 15 Minuten bei Raumtemperatur praktisch kein, nach 7 Stunden 15% und nach kurzem Aufkochen ca. 50% CH/CD-Austausch festzustellen ¹⁰⁾. Nach p_{K} -Messungen liegen Iia und Iib in wässriger Lösung nahezu halbseitig (zu VIIIa bzw. VIIIb) hydrolysiert vor ^{6a)}. Demnach kann eine Tautomerie mit dem, jedoch (in

9) Vergl. zu diesem Fragenkomplex: H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4756, 4782 (1962), und zwar 4766 und 4785 ff.

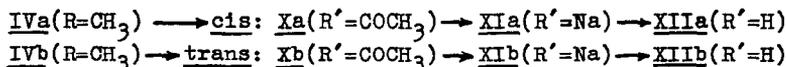
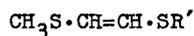
10) C. Weiss, W. Engewald und W. Schroth, unveröffentlichte Versuche.

reinem Ia und Ib) IR- und NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisenden und offenbar in sehr bescheidener Konzentration an teiligen Mercapto-thioacetaldehyd IX und Isomerisierung im Sinne des gekoppelten Gleichgewichtes



erwartet werden.

Zur Isomerisierung in Lösung befähigt sind auch das cis und trans-Natrium-methyl-dithioäthylen XIa (2,4-Dinitrophenylsulfid Schmp. 160°C; Benzoat Schmp. 30°C) und XIb (2,4-Dinitrophenylsulfid Schmp. 97°C). Ihre freien Mercaptane XIIa (Sdp.₁₃ 56°C; n_D²⁰ 1.5892) bzw. XIIb di- und polymerisieren nicht so leicht wie Ia und Ib. Die Salze XIa und XIb werden aus IVa bzw. IVb (jeweils R = CH₃) über halbseitige Verseifung und Methylierung zum cis- und trans-Acetylmethyl-dithioäthylen Xa (Sdp.₁₅ 116°C; n_D²⁵ 1.5749) bzw. Xb (Sdp.₁₃ 109°C) und deren Verseifung mit Natriumbutylat in n-Butanol bei 100°C kristallin erhalten:

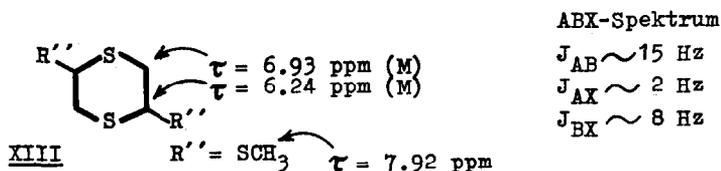


In siedender äthanolischer oder butanolischer Natriumalkoholat-Lösung sind die Salze IIa, IIb, XIa und XIb im wesentlichen konfigurationsstabil, wie auch ihre (hier oder in l.c.²⁾ angeführten) Synthesen erkennen lassen.

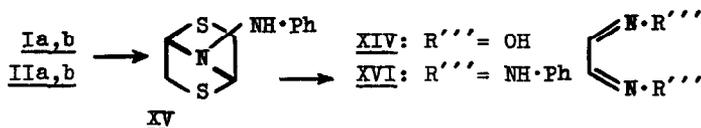
Außer den (vorstehend und in l.c.^{2, 3, 11}) beschriebenen) Reaktionen als Endithiol kennen wir von Ia und Ib bzw. IIa und IIb auch Reaktionsweisen des Tautomeren, des hypothetischen Mercapto-thioacetaldehyds IX: Die Konstitution des

- 11) W. Schroth und J. Peschel, Z. Chem. 4, 271 (1964).
 W. Schroth, W. Kießling, J. Peschel und U. Schmidt (Wittenberg), Z. Chem. 4, 302 (1964).

"kristallinen Dimeren" ^{2,3)} folgt eindeutig aus dem NMR-Spektrum ^{8a, 8b)}, insbesondere aus dem seines Dimethyldithioäthers (XIII, R'' = SCH₃; Schmp. 110°C) als 2.5-Dimercapto-1.4-dithian (XIII, R'' = SH):



XIII (R'' = SNa, SH) entsteht durch Einwirkung konzentrierter Alkalilauge oder Alkoholatlösung auf das sich aus Ia (oder Ib) spontan oder basenkatalytisch leicht bildende "flüssige Dimere" ^{2,4)}. Vergleichsweise sei auf den dimeren Mercapto-acetaldehyd (XIII, R'' = OH) ¹²⁾ und dimeren Glykolaldehyd hingewiesen. In dieser Reihe ist XIII (R'' = SH) der stabilste Vertreter.



Weitere, den Reaktionen des Mercapto-acetaldehyds ¹²⁾ analoge Verhaltensweisen von Ia, b bzw. IIa, b veranschaulichen z.B. die unter H₂S-Entbindung ablaufenden Umsetzungen mit Hydroxylamin zum Glyoxaldioxim (XIV) und mit Phenylhydrazin zum Glyoxalosazon (XVI). Im letzteren Falle kann das N-Anilido-2.5-endimino-1.4-dithian (XV) ^{12b)} als mögliches Zwischenprodukt in guter Ausbeute gefaßt werden.

- 12) a: G. Hesse und J. Jörder, Chem. Ber. 85, 924 (1952).
b: O. Hromatka und R. Haberl, Mh. Chem. 85, 1082 (1954). c: Vergl. auch C. A. Grob und H. v. Sprecher, Helv. chim. Acta 35, 885 (1952), und zwar 894; W. E. Parham, H. Wynberg und F. L. Ramp, J. Amer. chem. Soc. 75, 2065 (1953), und zwar 2067.