

Über das 2,5-Dioxy-1,4-dithian.

V. Mitteilung über α -Oxomercaptane.

Von

O. Hromatka und R. Haberl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. August 1954.)

In Fortsetzung unserer Arbeiten wurde versucht, das 2,5-Endoxy-1,4-dithian als den Grundkörper dieses bicyclischen Ringsystems herzustellen. Die Bemühungen blieben bisher erfolglos; doch wurde eine einfache Darstellungsmethode für das 2,5-Dioxy-1,4-dithian gefunden. Die Reaktion dieser Verbindung mit Semicarbazid führt zu einem Derivat, das als erster Vertreter des Ringsystems eines 2,5-Endimino-1,4-dithians angesprochen wurde. Mit Phenylhydrazin entsteht dementsprechend das N-Anilido-2,5-endimino-1,4-dithian, während mit Anilin ein 2,5-Dianilido-1,4-dithian erhalten wurde. Die Reaktion mit α -Methyl-phenylhydrazin wurde erörtert. Zur Konstitutionsbestimmung der erhaltenen Produkte wurden besonders die hydrierende Desulfurierung und die Diskussion der UR-Spektren herangezogen.

Bei unseren Untersuchungen¹⁻⁴ über die aus α -Ketomercaptanen entstehenden, mit Alkylen substituierten 2,5-Endoxy-1,4-dithiane hatten wir die Absicht, über den Mercaptoacetaldehyd auch den Grundkörper der Reihe, das 2,5-Endoxy-1,4-dithian selbst, zu synthetisieren. In einer zwischenzeitlich erschienenen Arbeit beschrieben *Hesse* und *Jörder*⁵ erstmals das 2,5-Dioxy-1,4-dithian (I), das sie durch Umsetzung von

¹ O. Hromatka und E. Engel, Mh. Chem. 78, 29 (1947).

² O. Hromatka und E. Engel, Mh. Chem. 78, 38 (1947).

³ O. Hromatka und R. Haberl, Mh. Chem. 85, 830 (1954).

⁴ O. Hromatka und R. Haberl, Mh. Chem. 85, 1082 (1954).

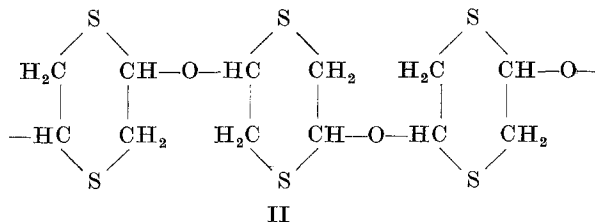
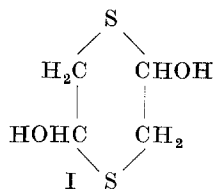
⁵ G. Hesse und J. Jörder, Ber. dtsch. chem. Ges. 85, 924 (1952).

Benzylmercaptan mit Bromacetal und reduktive Spaltung des entstandenen Benzylmercapto-acetaldehyd-diäthylacetals erhalten hatten.

Wir versuchten in der vorliegenden Arbeit, die Synthese des 2,5-Endoxy-1,4-dithians analog zur Darstellung seiner Homologen, also durch Umsetzung von wäßrigem Natriumhydrogensulfid mit Chloracetaldehydhydrat, durchzuführen. Dabei sollte primär entstehender Mercaptoacetaldehyd unter Wasseraustritt in das bicyclische Ringsystem übergehen. Entgegen unseren Erwartungen wurde aber keine der beiden Verbindungen isoliert; die Synthese führte vielmehr auf einem recht einfachen Wege zu der von *Hesse* und *Jörder* beschriebenen Verbindung I, die für unsere weiteren Umsetzungen eine wichtige Schlüsselsubstanz war.

Es ist vielleicht bemerkenswert, daß *Hesse* aus Bromacetal und Natriumhydrogensulfid nicht Verbindung I, sondern 3,5-Dioxy-1,4-thioxan erhalten hatte.

Unsere Versuche, aus den beiden Oxygruppen der Verbindung I durch Wasserabspaltung zum 2,5-Endoxy-1,4-dithian zu gelangen, schlugen fehl. Beim Erhitzen spaltet sich zwar ungefähr die berechnete Menge Wasser ab, doch vermutlich in intermolekularer Reaktion unter Ausbildung einer harzartigen Substanz, für die wir die Formel II vorschlagen. Auch azeotrope Destillation mit Xylol oder Einwirkung saurer, wasserentziehender Mittel, wie P_2O_5 , Borfluorid-ätherat u. a., waren erfolglos.



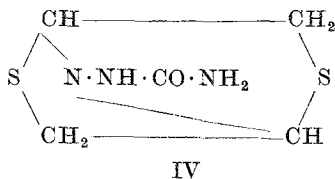
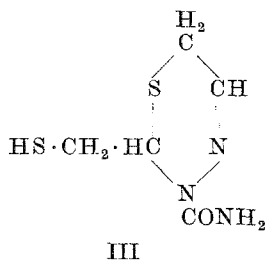
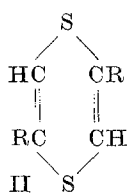
Während die Bildung des 2,5-Endoxy-1,4-dithian-Ringsystems für niedere aliphatische α -Ketomercaptane charakteristisch zu sein scheint, nimmt der hypothetische Mercaptoacetaldehyd eine Mittelstellung zwischen diesen und solchen α -Ketomercaptanen ein, die in α -Stellung zur Oxo-Gruppe einen negativierenden Rest tragen; letztere, wie der hypothetische α -Mercaptoacetessigsäureäthylester⁶ und auch Phenacylmercaptan⁷, bilden unter Wasserabspaltung das Ringsystem des „Dithiens“ (II)⁸. Die

⁶ *M. Steude*, Ann. Chem. **261**, 44 (1891).

⁷ *B. Groth*, Ark. Kemi (Mineral. Geol.) **9**, Nr. 1, 1 (1924); Chem. Zbl. **1924 I**, 1036.

⁸ In diesem Zusammenhange sei auf die uneinheitliche Bezeichnung dieses Ringsystems in der Literatur verwiesen. Neben Dithien werden Namen,

Übereinstimmung der von *Hesse* und uns auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung I konnte auch durch das gleiche Reaktionsprodukt mit Semicarbazid · HCl bewiesen werden. *Hesse* und *Jörder* schrieben ihm wegen einer schwachen Farb-reaktion auf die SH-Gruppe die Formel III zu und vermuten seine Bildung durch einseitige Ringaufspaltung und neuen Ringschluß. Wir schlagen demgegenüber Formel IV eines N-Ureido-2,5-endimino-1,4-dithians vor, für die wir folgende Beweise anführen: Die Verbindung ist in Lauge unlöslich; erst beim Kochen tritt Lösung unter Dunkelfärbung ein, doch kann durch Ansäuern das Ausgangsprodukt nicht wieder erhalten werden.



Auch das UR-Spektrum (Abb. 1) spricht für dieses Formelbild. Eine bei zirka $3,9 \mu$ liegende SH-Bande fehlt. Die Banden des Spektrums bei $5,95 \mu$ und $6,35 \mu$ rühren von der im Semicarbazid vorliegenden Gruppierung ---CONH_2 her. Zum Vergleich wurde das Spektrum des Acetonsemicarbazons (Abb. 2) aufgenommen. In diesem sind zwei starke Banden bei $5,95 \mu$ und $6,45 \mu$ vorhanden, die der ---CONH_2 -Gruppe zugeordnet werden können. Außerdem findet sich im UR-Spektrum des Acetonsemicarbazons noch eine bei $6,17 \mu$ liegende mittelstarke Bande, die von der $\text{C}=\text{N}$ -Dehnfrequenz herrührt. Diese Bande fehlt dagegen im Spektrum der Verbindung IV.

Endlich wurde bei der hydrierenden Desulfurierung mit *Raney-Nickel* das 1,1-Diäthylsemicarbazid erhalten. Dies sehen wir als wichtigsten Beweis für die Struktur IV, einer 2,5-Endiminoverbindung, an.

Es entsprach unserem Ziele, statt einer Sauerstoff- eine Stickstoffbrücke zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 5 einzuführen. Deshalb wurde 2,5-Dioxy-1,4-dithian mit Phenylhydrazin, Anilin, Methyl-

wie Divinylendisulfid, 1,4-Dithiin und Biophen, verwendet. Auch wir halten es für richtig, bei der Nomenklatur an das viel bekanntere 1,4-Dithian anzuknüpfen; allerdings muß dann die Bezeichnung *1,4-Dithiadien* lauten, da der Name Dithien nur eine Doppelbindung und Dithiin eine Dreifachbindung zum Ausdruck bringt. Diese Nomenklatur haben *H. H. Szmant* und *J. Dixon*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4354 (1953), verwendet.

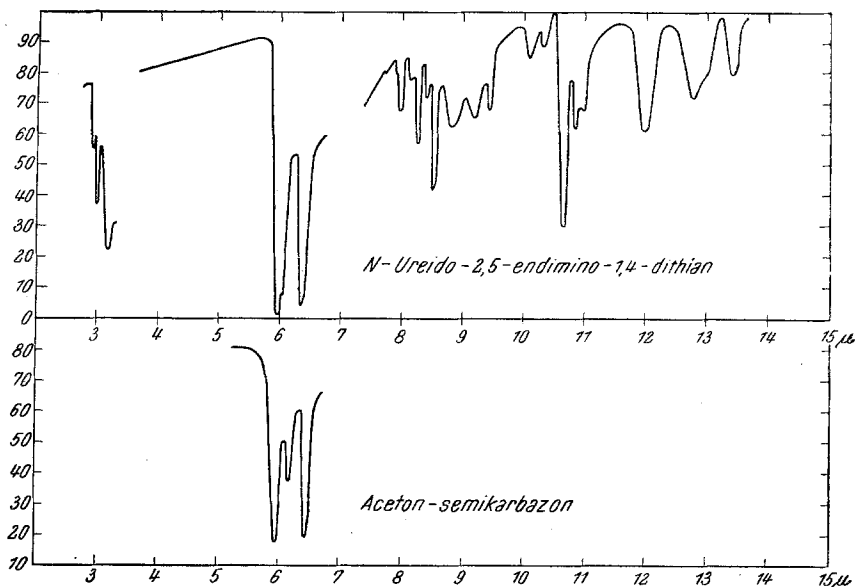


Abb. 1 und 2.

amin · HCl und α -Methylphenylhydrazin umgesetzt. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Umsetzungsprodukt $C_{10}H_{12}N_2S_2$, für das die Konstitutionsformel V eines N-Anilido-2,5-endimino-1,4-dithians vorgeschlagen wird. Im UR-Spektrum (Abb. 3) dieser Verbindung ist keine SH-Bande zu

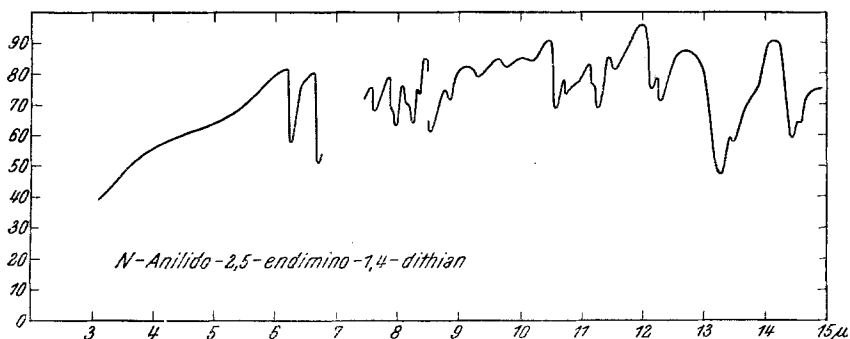
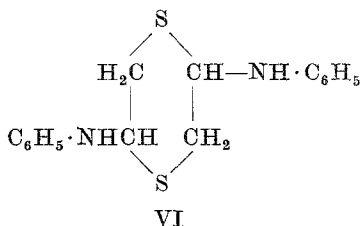
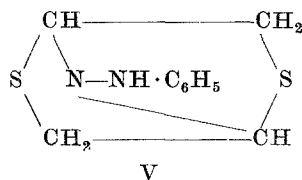


Abb. 3.

sehen. Die hydrierende Desulfurierung gab allerdings kein eindeutiges Ergebnis im Sinne der Bildung von Diäthyl-phenyl-hydrazin. Statt dessen wurde eine unbeständige Verbindung $C_8H_{10}N_2$ vom Schmp. 82° erhalten.



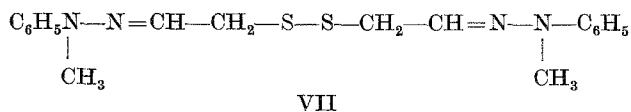
Doch ist die Konstitutionsformel V wegen ihres analogen Aufbaues zur Verbindung IV, deren Konstitution gesichert erscheint, sehr wahrscheinlich.

Als zweites Reaktionsprodukt obiger Umsetzung wurde das Phenyl-osazon des Glyoxals erhalten.

Die Umsetzung von I mit Anilin führte zu einer Verbindung, in der jede der beiden acetalartigen Hydroxylgruppen mit je einem Molekül Anilin unter Wasseraustritt reagiert hatte. Die Formel VI eines 2,5-Dianilido-1,4-dithians konnte durch Bildung von Äthylanilin bei der hydrierenden Desulfurierung sichergestellt werden.

Bei der Reaktion von 2,5-Dioxy-1,4-dithian mit Methylamin · HCl in 70%igem Äthanol wurde statt eines N-haltigen Produktes das 2,5-Diäthoxy-1,4-dithian erhalten, das schon *Hesse* und *Jörder* durch längeres Aufbewahren von Mercaptoacetaldehydacetal erhalten hatten. Die große Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen in Verbindung I findet darin ihren Ausdruck, daß die Verätherung, vermutlich unter dem katalysierenden Einfluß von Methylammoniumchlorid, bereits in verdünntem Alkohol erfolgt. Auf das in geringer Menge entstandene stickstoffhaltige Nebenprodukt soll hier ebensowenig eingegangen werden, wie auf das mit n-Butylamin erhaltene Reaktionsprodukt.

Setzt man Verbindung I mit α -Methyl-phenylhydrazin-acetat in verd. Alkohol um, so erhält man nur das α -Methyl-phenylosazon des Glyoxals. Es erfolgte also zuerst eine Aufspaltung von Verbindung I in 2 Mole Mercaptoacetaldehyd und letzterer reagierte mit α -Methyl-phenylhydrazin in Anwesenheit von H-Ionen wie eine Ketose mit primärer Hydroxylgruppe. Läßt man dagegen α -Methylphenylhydrazin als freie Base reagieren, so erhält man 2,11-Diphenyl-2,3,10,11-tetraza-6,7-dithia-dodekadien-(3,9) (VII), dessen Konstitutionsformel aus folgenden Er-



gebnissen der hydrierenden Desulfurierung bewiesen wurde: 1. Bildung von Methylanilin analog dessen Bildung aus dem Methylphenylhydrazon

des Acetaldehyds mit *Raney*-Nickel im Modellversuch. 2. Bildung von 2,10-Diphenyl-2,3,9,10-tetraza-6-thia-undekadien-(3,8), das aus Diacetylsulfid⁹ mit α -Methyl-phenylhydrazin synthetisch erhalten und mit dem Abbauprodukt identifiziert wurde. Die Bildung der Verbindung VII ist verständlich, da keine H-Ionen anwesend waren, die nach *Kenner* und *Coulthard-Knight*¹⁰ für die Bildung der Osazone nötig sind. Die leichte Oxydierbarkeit der SH-Gruppe im α -Methyl-phenylhydrazon des Mercaptacetaldehyds erklärt die Bildung des Disulfids VII.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen eine vielseitige Reaktionsfähigkeit des 2,5-Dioxy-1,4-dithians, besonders mit Verbindungen, die eine NH_2 -Gruppe enthalten. Über die Reaktionen von α -Ketomercaptanen, wie z. B. Acetylmercaptan usw., mit solchen Basen soll später berichtet werden. Bei dieser Gelegenheit werden auch Vergleiche mit den in der Dissertation von *Groth*¹¹ erwähnten Umsetzungsprodukten möglich sein.

Experimenteller Teil.

2,5-Dioxy-1,4-dithian.

Zu einer durch Einleiten von H_2S bei 0° in eine Lösung von 50,0 g NaOH in 500 ml Wasser erhaltenen Lösung von Natriumhydrogensulfid wurde unter starkem mechanischem Rühren und Eiskühlung 100,0 g Chloracetaldehydhydrat während 45 Min. zugetropft und weitere 20 Min. gerührt. Schon nach kurzer Zeit begannen sich farblose Kristalle abzuscheiden. Anschließend wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 50,0 g (61% d. Th.), Schmp. 151° aus Alkohol.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$.	Ber. C 31,56,	H 5,30,	S 42,12.
	Gef. C 31,57,	31,49, H 5,48,	5,35, S 41,97, 42,14.

Hydrierende Desulfurierung von *N*-Ureido-2,5-endimino-1,4-dithian (IV).

In einem 500-ml-Sulfurierkolben, der mit mech. Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehen war, wurden 4,0 g IV und *Raney*-Nickel aus 60 g Legierung in 150 ml Äthanol unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt. Währenddessen wurde durch das Reaktionsgefäß Stickstoff in 20 ml Wasser geleitet, das mit 2 Tropfen 0,1 n HCl und 2 Tropfen Methylorange versetzt war. Nach 4 Stdn., bei Indikatorumschlag, wurde die Reaktion abgebrochen, vom *Raney*-Nickel abfiltriert und das Filtrat im Vak. eingedampft. 1,3 g (47,5% d. Th.) 1,1-Diäthylsemicarbazid vom Schmp. 148 bis 149° aus Benzin. Mischschmp. mit einem nach *E. Fischer*¹² dargestellten Präparat lag ohne Depression bei 148 bis 149° .

⁹ *E. Fischer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 1070 (1909), modifiziert nach *R. O. Coghill*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 801 (1937).

¹⁰ *J. Kenner* und *E. Coulthard-Knight*, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 341 (1936).

¹¹ *B. Groth*, Inaugural-Dissertation, Org.-chem. Lab. Kgl. Techn. Hochschule Stockholm (1926).

¹² *E. Fischer*, Ann. Chem. **199**, 312 (1879).

N-Anilido-2,5-endimino-1,4-dithian (V).

1,0 g I wurde in 30 ml siedendem Alkohol gelöst, mit 2,0 g Phenylhydrazin in 30 ml 50%iger Essigsäure versetzt, 10 Stdn. auf Eis gestellt und abgesaugt. 1,1 g V (74,5% d. Th.). Schmp. 167° aus Essigester.

$C_{10}H_{12}N_2S_2$. Ber. C 53,54, H 5,39, N 12,49, S 28,58.
Gef. C 53,38, 53,47, H 5,40, 5,33, N 12,39, 12,48, S 28,11, 28,22.

Das Filtrat wurde mit der doppelten Menge Wasser versetzt. Es bildete sich ein voluminöser gelber Niederschlag vom Glyoxalphenylosazon. Schmp. 166,5 bis 168,5° aus Dioxan. Mischschmp. mit einem aus Glyoxal dargestellten Präparat gab keine Depression.

Hydrierende Desulfurierung von V.

4,2 g V wurden analog IV mit Raney-Nickel aus 30 g Legierung in 150 ml Methanol 45 Min. bis zum Indikatorumschlag einer vorgelegten Salzsäure rückflußgekocht. Nach Abdestillieren des Methanols im Vak. hinterblieb ein Öl, das bei einer Luftbadtemp. von 85 bis 90° und 1 Torr im Kugelrohr destilliert wurde. 0,7 g Öl, das beim Abkühlen zu farblosen Kristallen erstarrte. Schmp. 82° aus wenig Ligroin.

Gef. C 71,00, H 4,08, N 20,86, 20,80.

Nach einigen Stdn. wandelte sich die Verbindung in eine rotbraune zähe Masse um.

2,5-Dianilido-1,4-dithian VI.

2,0 g I wurden in 10 ml Anilin 30 Min. auf 80° erhitzt. Es trat bald vollkommene Lösung und Abscheidung kleiner Wassertröpfchen ein. Anschließend wurde mit 60 ml Alkohol versetzt und die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausbeute 6,0 g VI (40% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 188° aus Benzol.

$C_{16}H_{18}N_2S_2$. Ber. C 63,54, H 6,00, S 21,20.
Gef. C 63,92, 63,94, H 6,02, 5,97, S 20,92, 21,00.

Hydrierende Desulfurierung von VI.

2,0 g VI wurden 2 Stdn. mit Raney-Nickel aus 30 g Legierung in 150 ml Methanol analog IV behandelt. Hier trat kein Indikatorumschlag ein. Nach Abdestillieren des Methanols im Vak. blieben 0,7 g Äthylanilin (43,6% d. Th.) als Rückstand und wurden als p-Nitrobenzoylverbindung vom Schmp. 115 bis 116° sowie durch den Mischschmp. mit einem aus Äthylanilin dargestellten Präparat identifiziert.

2,5-Äthoxy-1,4-dithian.

5,0 g I wurden in 120 ml siedendem Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 5,0 g Methylaminhydrochlorid in 30 ml Wasser versetzt und $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Hinzufügen von 250 ml Wasser wurde 3mal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Auszüge über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbes, viskoses Öl, aus dem sich bei Eiskühlung farblose Kristalle abschieden. Diese wurden auf Ton abgepreßt, mit Alkohol gewaschen und aus wenig Petroläther umkristallisiert. Schmp. 92 bis 93°, Ausbeute 0,5 g (0,7% d. Th.).

Zur Analyse wurde bei 60° und 0,001 Torr sublimiert.

$C_8H_{16}O_2S_2$. Ber. C 46,12, H 7,74, S 30,78, OC_2H_5 43,26.
 Gef. C 46,26, 46,48, H 8,08, 8,11, S 30,73, 30,55, OC_2H_5 40,80, 41,40.

Das bei Parallelversuchen entstandene Gemisch von 2,5-Diäthoxy-1,4-dithian und dem oben erwähnten Öl wurde in Alkohol aufgenommen und mit alkohol. Pikrinsäurelösung gefällt. Dabei wurden in geringer Menge gelbe Nadeln erhalten, die stark mit 2,5-Diäthoxy-1,4-dithian verunreinigt waren, so daß trotz oftmaligem Umkristallisieren kein Pikrat mit scharfem Schmp. isoliert werden konnte; der Schmp. des Pikrats lag höher als der von Methylamin-pikrat.

Glyoxal- α -methyl-phenylosazon.

0,5 g I wurden in 80 ml siedendem Alkohol gelöst, mit 1,5 g α -Methyl-phenylhydrazin in 20 ml 50%iger Essigsäure versetzt und 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach 4 Tagen wurden 0,3 g (17,2% d. Th.) hellbraune, schuppenförmige Kristalle isoliert, die aus wenig Alkohol umkristallisiert einen Zersp. von 225° hatten. Der Mischschmp. mit einem aus Glyoxal dargestellten Präparat gab keine Depression.

$C_{16}H_{18}N_4$. Ber. C 72,15, H 6,81.
 Gef. C 71,87, 71,93, H 6,76, 6,88.

2,11-Diphenyl-2,3,10,11-tetraza-6,7-dithia-dodekadien-3,9 (VII).

1,0 g I wurden in 100 ml heißem Alkohol gelöst, mit 2,0 g α -Methyl-phenylhydrazin versetzt und 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach 8 Tagen hatten sich farblose Kristalle von VII ausgeschieden. Ausbeute 1,0 g (42,4% d. Th.). Schmp. 81° aus wenig Alkohol.

$C_{18}H_{22}N_4S_2$. Ber. C 60,30, H 6,19, S 17,88, N 15,60.
 Gef. C 59,86, 59,22, H 6,12, 5,99, S 18,09, 18,08, N 15,58, 15,58.

Hydrierende Desulfurierung von VII.

7,4 g VII wurden mit Raney-Nickel aus 60 g Legierung in 150 ml Methanol wie IV behandelt. Dauer zirka 45 Min., bis Umschlag des Indikators eintrat. Es wurde durch einen Heißwassertrichter vom Raney-Nickel heiß abfiltriert und das Methanol im Vak. auf 20 ml eingengt. Ausgefallene Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet. 1,0 g 2,10-Diphenyl-2,3,9,10-tetraza-6-thia-undekadien-(3,8), Schmp. 104 bis 105°. Farblose Platten aus Alkohol mit Tierkohle.

$C_{18}H_{22}N_4S$. Ber. C 66,22, H 6,79, N 17,16, S 9,82.
 Gef. C 66,47, 66,56, H 6,66, 6,76, N 16,75, 16,88, S 10,05, 10,04.

Das methanol. Filtrat wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand bei einer Luftbadtemp. von 90 bis 95° und 0,8 Torr 2mal im Kugelrohr abdestilliert. Ausbeute 2,6 g Methylanilin, das als Pikrat identifiziert wurde und mit einem aus Methylanilin dargestellten Präparat keine Depression des Schmp. gab.

Behandlung von Acetaldehyd- α -methyl-phenylhydrazon mit Raney-Nickel.

5,0 g Acetaldehyd- α -methyl-phenylhydrazon wurden mit Raney-Nickel aus 60 g Legierung in 150 ml Methanol unter den Bedingungen des Abbaues von VII behandelt. Der Rückstand nach Abfiltrieren vom Raney-Nickel

und Abdestillieren des Methanols wurde bei einer Luftbadtemp. von 90 bis 95° und 1 Torr 2mal im Kugelrohr destilliert. Ausbeute 3,5 g Methylanilin, das als Pikrat identifiziert wurde.

2,10-Diphenyl-2,3,9,10-tetraza-6-thia-undekadien-(3,8).

5,0 g Diacetalylsulfid wurden mit 35 ml 0,1 n HCl versetzt und bei 40 bis 50° bis zur vollkommenen Lösung geschüttelt.

5,0 g α -Methyl-phenylhydrazin wurden mit verd. Essigsäure (10:15) bis pH 6 bis 7 versetzt. 2 ml obiger Aldehydlösung wurden mit 4 ml der α -Methyl-phenylhydrazinlösung versetzt, wobei sich sofort farblose Kristalle abschieden. Es wurden noch 5 ml obiger verd. Essigsäure hinzugefügt und nach 30 Min. abgesaugt. Ausbeute 0,1 g. Schmp. 104 bis 105° aus wenig Alkohol. Mischschmp. mit einem aus dem Abbau von VII erhaltenen Produkt ergab keine Depression.

Sämtliche Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. *H. Wagner* und Dr. *W. Padowetz* im Mikrolaboratorium des I. Chemischen Universitätslaboratoriums in Wien durchgeführt.

Für die Aufnahme der UR-Spektren und deren Auswertung danken wir den Herren Dr. *R. Leutner* und *F. Grass*.