

*Untersuchungen über die photochemischen Additionsreaktionen. IV.
Die Anlagerungen von Thioessigsäure an Propargylalkohol
und einige Propargylester*

Von Kazuo YAMAGISHI, Toyosuke TANAKA und Toshio HOSHINO

(Eingegangen am 20. Dezember 1956)

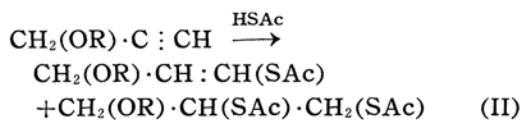
Im Rahmen unserer Untersuchungen über die photochemischen Additionsreaktionen¹⁾ haben wir festgestellt, dass bei den Anlagerungsreaktionen von Thioessigsäure an propargylalkohol, Propargylacetat und Propargylborat sich eine sehr befriedigende Ausbeute an Monoaddukten und Diaddukten der Thioessigsäure ergibt. Aus Monoaddukten und Diaddukten erhielten wir so eine gute Ausbeute an Derivat des 2-Oxypropylaldehyds bzw. an 2,3-Dithiopropanol.

Die Additionen von Thioessigsäure an Acetylenkohlenwasserstoffe sind von Bader, Cross, Heilbron und Jones²⁾ eingehend untersucht worden. Sie haben gefunden, dass die Addition von Thiosäure an monosubstituierte Acetylene "anormal" verläuft, entgegen der Regel von Markownikow. Als Vertreter der monosubstituierten Acetylene wurden von diesen englischen Forschern Hexin-1, Octadiin-1,7, Phenyl-, *p*-Methoxy-phenyl-acetylen auf ihre Reaktionsweise gegenüber Thiosäure hin zumeist unter Anwendung von peroxydischen Katalysatoren wie Benzoylperoxyd, Ascaridol³⁾ oder mit Hilfe von ultraviolettem Licht bearbeitet und zu Mono- oder Diaddukten übergeleitet. Nahezu gleichzeitig versuchte Behringer⁴⁾ unter anderer Zielsetzung dieselben Anlagerungen mit denselben Verbindungen. Es war beabsichtigt, durch Anlagerung eines Mols Thiosäure an Acetylen oder monosubstituierte Acetylene an S-Vinyl-thiosäure-ester und durch deren Polymerisation—analog der des Vinylacetats—an einfache oder substituierte Polyvinyl-thiosäure-ester zu gelangen. Aber das wurde nur unvollständig erreicht. Gegenüber den Reaktionsbedingungen bei Jones et al. arbeitete Behringer nur mit Erhitzung der zwei Komponenten in

Anwesenheit von Kaliumthioacetat oder in Abwesenheit von Katalysatoren, und erhielt dieselben Resultate wie bei Jones et al. Auch Versuche über Anlagerung von Thiosäure an Äthinylcarbinole unter den gleichen Bedingungen wie bei Jones et al. wurden 1956 von Bader⁵⁾ mitgeteilt. Bei seinen Versuchen über Äthinylcarbinole erwies sich die Anwendung von Benzoylperoxyd, welches bisher bei Anlagerung von Thiosäure an ungesättigte Verbindungen als Katalysator benutzt worden war, als unwirksam.

Durch die Ergebnisse dieser Arbeiten ist klargestellt, dass die Anlagerungen von Thiosäure besonders an Äthinylcarbinole und an die niederen Glieder der Acetylenkohlenwasserstoffe nur sehr schlechte Ausbeute ergeben.

Nach zahlreichen Anlagerungsversuchen von Thiosäure an Propargylacetat haben wir gefunden, dass die Belichtung mit ultravioletten Strahlen nach Zusatz von Azoerbindungen wie Azo-bis-isobuttersäurenitril, Azo-bis-cyclohexancarbon-säurenitril sich als beschleunigend erweist. Die 24-stündige Belichtung, mit einer 200-Watt-Quecksilberlampe¹⁾, einer Mischung von Propargylacetat und Thiosäure im 1:2 Molverhältnis in Anwesenheit von Azo-bis-isobuttersäurenitril ergab Diaddukt und Monoaddukt in einer Ausbeute von 65% bzw. 10% d. Theorie.



Bei der Untersuchung des Cyclohexenylthioacetats entdeckte Sen⁶⁾, dass, durch Einwirkung von Phenylhydrazin, für die $\cdot\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppe in Nachbarstellung zur Kohlenstoffdoppelbindung schliesslich die $\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe substituiert

1) Yamagishi, Tanaka und Hosino, dieses-Bulletin, **29**, 447 (1956).

2) *J. Chem. Soc.*, 1949, 619.

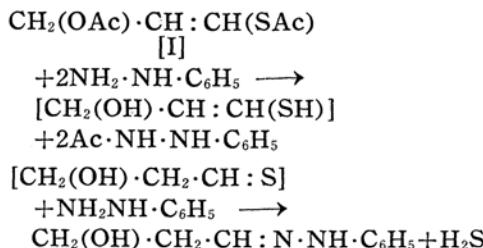
3) Cunneen, *ibid.*, 1947, 36; 1947, 134.

4) *Ann.*, **564**, 219 (1949).

5) *J. Chem. Soc.*, 1956, 116.

6) *J. Indian Chem. Soc.*, **13**, 268 (1936).

wird und sich Phenylhydrazone des Cyclohexanons ergibt. Durch die Behandlung unseres Monoaddukts mit phenylhydrazin erhielten wir phenylhydrazone des 2-Oxypropylaldehyds anstatt Phenylhydrazone des 2-Acetoxypropylaldehyds. Damit ist festgestellt, dass das Monoaddukt eine gemäss einem „anormalen“ Reaktionsverlauf zu erwartende Struktur $\text{CH}_2(\text{OR}) \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{SAC})$ hat. Die folgende Formel wird diesen Reaktionsverlauf zeigen.



Das durch Anlagerung von zwei Molekülen Thiosäuren entstehende Diaddukt erwies sich als identisch mit dem authentischen Produkt 2,3-Diacetylthio-propylacetat, das von Sjöberg⁷⁾ aus α , β -Dibromhydrinacetat und Kaliumthioacetat hergestellt wurde. Eine Bestätigung der Konstitutionen der zwei Addukten sahen wir auch in den ultravioletten Absorptionsspektren. Der Ort des Absorptionsmaximums des Monoaddukts, welches ein Chromophor $\cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ⁸⁾ hat, ist nm 20 m μ

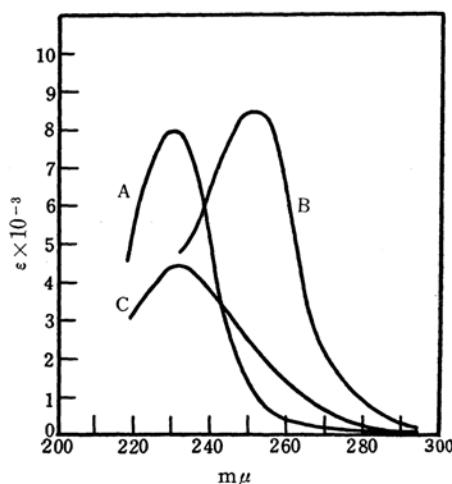


Abb. 1. Absorptionsspektren der Addukten
A: 2,3-Diacetylthio-propylacetat (II)
B: 3-Acetoxyprop-1-enylthioacetat (I)
C: Äthylthio-3-acetoxythio-propylacetat

7) Ber., 75, 13 (1942).

8) Bowden, Braude und Jones, J. Chem. Soc., 1946, 948.

weiter fort als der des Diaddukts verschoben:

2,3-Diacetylthio-propylacetat (II):

$\lambda_{\text{max}} 230 \text{ m}\mu, \epsilon_{\text{max}} 7980,$

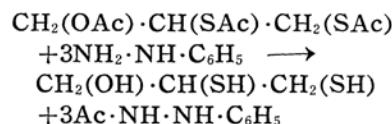
3-Acetoxyprop-1-enylthioacetat (I):

$\lambda_{\text{max}} 250 \text{ m}\mu, \epsilon_{\text{max}} 8500.$

Das Monoaddukt polymerisiert sich, wenn man es längere Zeit in der Luft stehen lässt, allmählich zu einem braun gefärbten Harz, das elastisch ist, aber doch unter Biegekraft leicht zerbricht.

Liess man überschüssige Thiosäure auf das Monoaddukt 3-Acetoxyprop-1-enyl-thioacetat reagieren, so wurden nur 31% Ausbeute an Diaddukt isoliert. Bei Anwendung von Äthylmercaptan statt Thiosäure, das sehr glatt zu olefinischem Kohlenwasserstoff addiert⁹⁾, erhielt man eine Ausbeute von 37% an einem Addukt 2-Äthylthio-3-acetoxythio-propylacetat. Das Addukt hat ein Absorptionsmaximum an demselben Ort wie 2,3-Diacetylthiopropylacetat.

Behandelt man das Diaddukt mit 1 proz. salzsaurerem Methanol und dann mit 1-N Natronlauge, so erhält man 64 proz. Ausbeute an 2,3-Dithiopropanol. 2,3-Dithiopropanol¹⁰⁾ ist ein wirksames Gegengift gegen Lewisit und gegen verschiedene Metallionen wie Arsen, Quecksilber, Cadmium, Gold u.a.. Im Handel führt es die Bezeichnung "BAL" (Britisch Anti-Lewisit). Andrerseits fanden wir, dass sich das Diaddukt mit Phenylhydrazin durch Erhitzung in Alkohollösung leicht in 2,3-Dithiopropanol überführen lässt, in einer Ausbeute von 75%.



Bei der Anlagerungsreaktion von Thiosäure auf propargylalkohol ergaben sich 64% Diaddukt 2,3-Diacetylthio-propanol bzw. 12% Monoaddukt, 3-Oxyprop-1-enylthioacetat. Nach Hydrolyse des Diaddukts liess sich 2,3-Dithiopropanol mit Ausbeute von 67% erhalten. Das Monoaddukt wurde durch Behandeln mit Phenylhydrazin in Phenylhydrazone des 2-Oxypropylaldehyds übergeführt.

9) Ipatieff und Friedmann, J. Am. Chem. Soc., 61, 71 (1939); Hoshino, Yamagishi und Ichikawa, J. Chem. Soc. Japan, 74, 510 (1953).

10) Waters und Stocken, Science, 102, 601 (1945); Stocken und Thompson, Biochem. J., 40, 535 (1946); Stocken, J. Chem. Soc., 1947, 592.

TAFEL I

Katalysator	Temp.		Zeit in Std.	Ausbeute in %	
				Monoaddukt	Diaddukt
ABC*	Raumtemp.	UV-Licht	24	9	64
ABI*	Raumtemp.	UV-Licht	48	9	64
ABI	60°	/	24	13	50
ABI	Raumtemp.	UV-Licht	6	46	20
Piperidin (0.1 g)	60°	/	24	16	13
Quecksilberacetate (0.1 g)	Raumtemp.	UV-Licht	24	5	37
Keine	60°	/	24	16	5
Keine	100°	/	24	20	5
Keine	Raumtemp.	UV-Licht	24	4	37

* ABC bedeutet: Azo-bis-cyclohexancarbonsäurenitril und ABI auf Azo-bis-isobuttersäurenitril.

Es ergab sich ferner: Bei der Anlagerung von Thiosäure an Propargylborat erhielten wir ausschliesslich Monoaddukt. Dieses liess sich durch Behandln mit Wasser zu 3-Oxyprop-1-enylthioacetat verseifen, in einer Ausbeute von 61% der Theorie auf Grund von dem verwendeten Propargylborat.

Die in dieser Mitteilung beschriebenen Produkte ausser 2,3-Diacetylthio-propylacetat, 2,3-Diteiopropanol und 2-Oxypropylaldehyd¹¹⁾ sind alle neue Verbindungen.

Beschreibung der Versuche

Ultraviolette Absorptionsspektren wurden in Methanol-Lösungen bestimmt.

Thioessigsäure¹²⁾.—Thiosäure wurde aus Essigsäureanhydrid und Schwefelwasserstoff dargestellt und vor dem Gebrauch frisch destilliert. Sdp. 86–88° (760 mm), 29° (68 mm).

Propargylacetat¹³⁾.—Es wurde durch Acetylierung von Propargylalkohol mittels Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid dargestellt. Sdp. 122–123°.

Propargylborat.—Eine Mischung von 56 g Propargylalkohol, 22.7 g Borsäure und 200 ccm Benzol wurde in einem 500 ccm-Kolben mit einem Wasserfänger unter Rückfluss erhitzt, bis kein Entstehen von Wasser im Wasserfänger mehr zu erkennen war (3 Stunden). Nach dem Entfernen des Benzols wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp. 79–81° (4 mm). Ausbeute 54.3 g (71%). Rektifizierung, Sdp. 68–69° (2 mm), n_D¹⁵ 1.4564.

Anal. Gef.: B, 6.20. Ber. für C₉H₉O₃B: B, 6.15%.

Photochemische Anlagerung von Thioessigsäure an Propargylacetat.—Die meisten der hier mitgeteilten photochemischen Anlage-

rungen wurden auf folgende Weise herbeigeführt: Eine Mischung von 7.4 g (0.075 Mol) Propargylacetat, 11.4 g (0.15 Mol) Thiosäure und 0.1 g Azo-bis-isobuttersäurenitril wurde in einem zugeschmolzenen Reaktionsrohre von 80 ccm Inhalt 24 Stunden lang ultravioletter Belichtung mittels einer Quecksilberlampe von 200 Watt¹⁴⁾ ausgesetzt und anschliessend im Vakuum destilliert. Nach einem vorlauf unverbrauchter Materialien erhielt man 1.5 g Monoaddukt (10%) vom Sdp. 93–98° (2 mm) und 12.0 g Diaddukt (65%) vom Sdp. 130–135° (2 mm).

(a) Monoaddukt, 3-acetoxyprop-1-enylthioacetat.—Sdp. 95–97° (3 mm), n_D¹⁵ 1.5115.

Anal. Gef.: C, 47.86; H, 5.88; S, 19.38. Ber. für C₉H₁₀O₃S: C, 48.27; H, 5.79; S, 19.37% (Absorptionsspektrum: siehe Abb. 1).

Die Substanz ist ein schwach gelbes Öl von eigenartig scharfem Geruch, färbt sich an der Luft rot-braun und polymerisiert sich allmählich zu einem elastischen Harz.

(b) Diaddukt, 2,3-Diacetylthio-propylacetat.—Sdp. 92–95° (10⁻² mm), n_D¹⁵ 1.5181.

Anal. Gef.: C, 43.01; H, 5.71; S, 25.16. Ber. für C₉H₁₄O₄S₂: C, 43.20; H, 5.64; S, 25.58%. Die Substanz ist identisch mit dem authentischen Produkt α,β,γ-Triacetyl-α,β-dithioglycerin, das von Sjöberg¹⁵⁾ aus Dibromhydrinacetat und Kaliumthioacetat dargestellt wurde (Absorptionsspektrum: siehe Abb. 1).

In Tafel I sind die unter verschiedenen anderen Bedingungen ausgeführten Versuche der Anlagerung von Thiosäure an Propargylacetat verzeichnet. Das Mol-Verhältnis der zwei Materialien ist 0.15 Mol : 0.075 Mol. Die Ausbeute wurde auf Grund der verwendeten Propargylacetats berechnet.

2,3-Dithiopropanol aus Diaddukt (II, R=Ac).—10 g Diaddukt wurden in 50 ccm 1proz. salzaurem Methanol gelöst und 6 Stunden lang auf 60° erhitzt. Das nach dem Entfernen des Methanols zurückgebliebene Produkt wurde mit 20 cc 1-Natronlauge zwei Std. lang um geschüttelt. Aus der alkalischen Wasserschicht wurde der unverbrauchte Teil mit Äther entfernt und nach dem Ansäuern das 2,3-Dithiopropanol mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde

11) Ann., 335, 219 (1904).

12) "Org. Syntheses," Vol. 31, John Wiley and Sons, Inc., New York (1951), p. 105; Clarke und Hartman, J. Am. Chem. Soc., 46, 1731 (1924).

13) U. S. Patent, 2, 340, 701 (1944); C. A., 38, 4269 (1944).

mit Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert.

Nach einem sehr geringen Vorlauf erhielt man 3.2 g eines schwach gelben Öles von Sdp. 85–90° (1 mm).

Anal. Gef.: S, 51.45. Ber. für $C_3H_8OS_2$: S, 51.64%.

Die Substanz ist identisch mit dem aus Dibromallylalkohol und prim. Natriumsulfid dargestellten 2,3-Dithiopropanol, "BAL¹⁰⁾".

2,3-Dithiopropanol aus Diaddukt (II, R=Ac) und Phenylhydrazin.—2.5 g Diaddukt und 3.5 g Phenylhydrazin wurden mit 20 ccm Alkohol 6 Stunden lang erhitzt und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Das gebliebene Reaktionsgemisch wurde mit Petroläther (35–70°) extrahiert. Nach dem Entfernen des Petroläthers erhielt man 1.2 g 2,3-Dithiopropanol von Sdp. 85–90° (1 mm).

Anal. Gef.: S, 51.40. Ber. für $C_3H_8OS_2$: S, 51.64%.

Der beim Extrahieren mit Petroläther zurückgebliebene Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert. Wir erhielten 4 g β -Acetylphenylhydrazin in farblosen Kristallen von Schmp. 128°. Der Mischschmelzpunkt mit dem authentischen Produkt¹⁰⁾ aus Phenylhydrazin und überschüssigem Eisessig zeigte keine Depression.

Überführung von 3-Acetoxyprop-1-enylthioacetat in Phenylhydrazone des 2-Oxypropylaldehyds.—1.7 g 3-Acetoxyprop-1-enylacetat und 3.5 g phenylhydrazin wurden mit 10 ccm Alkohol 24 Stunden lang erhitzt und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äthers extrahiert. Nach dem Entfernen des Äthers wurde das Produkt aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Wir erhielten 1.3 g Phenylhydrazone des 2-Oxypropylaldehyds in gelben Nadeln von Schmp. 119–120°.

Anal. Gef.: N, 17.35. Ber. für $C_9H_{12}ON_2$: N, 17.06.

Der Mischschmelzpunkt von phenylhydrazone des 2-Oxypropylaldehyds mit dem authentischen Produkt zeigt keine Depression.

2-Oxypropylaldehyd.—Die Darstellung des Aldehyds erfolgte nach der Vorschrift von Nef¹¹⁾. 10 g Acrolein wurden mit 14 g Wasser im Einschmelzrohre auf 100° 10 Stunden lang erhitzt. Nach dem Entfernen der unveränderten Materialien erhielt man 5 g 2-Oxypropylaldehyd von Sdp. 70–75° (10 mm). n_D^{20} 1.4900.

Phenylhydrazon.—Aus Benzol-Petroläther gelbe Nadeln von Schmp. 119–120°.

Anlagerung von Thiosäure an Monoaddukt (I, R=Ac).—Eine Mischung von 2 g Monoaddukt, 2 g Thiosäure und 0.02 g Azo-bis-isobuttersäurenitril wurde in einem zugeschmolzenen Reaktionsrohr 24 Stunden lang UV-Licht wie vorher ausgesetzt und anschliessend im Vakuum destilliert. Nach dem Entfernen der unverbrauchten Materialien erhielt man 0.9 g Diaddukt (31%) von Sdp. 90–95° (10⁻² mm).

Anal. Gef.: S, 25.20. Ber. für $C_9H_{14}O_4S_2$: S, 25.58%.

Anlagerung von Äthylmercaptan an Monoaddukt (I, R=Ac).—Eine Mischung von 2 g Monoaddukt, 2 g Äthylmercaptan und 0.02 g Azo-bis-isobuttersäurenitril wurde UV-Licht 24 Stunden lang wie vorher ausgesetzt. Man erhielt 1 g (37%) einer schwach gelben Flüssigkeit, 2-Äthylthio-3-acetoxythio-propylacetat von unangenehmen Geruch. Sdp. 110–115° (1 mm), n_D^{20} 1.5091.

Anal. Gef.: C, 45.97; H, 7.06; S, 27.00. Ber. für $C_9H_{16}O_3S_2$: C, 45.76; H, 6.83; S, 27.09% (Absorptionsspektrum: siehe Abb. 1).

Anlagerung von Thiosäure an Propargylalkohol.—Eine Mischung von 5.6 g Propargylalkohol, 15.2 g Thiosäure und 0.1 g Azo-bis-isobuttersäurenitril wurde UV-Licht wie vorher ausgesetzt. Man erhielt 13 g Monoaddukt (10%) und 13 g Diaddukt (63%).

(a) **Monoaddukt, 3-Oxyprop-1-enylthioacetat (I, R=H).**—Sdp. 57° (10⁻² mm) n_D^{11} 1.5280.

Anal. Gef.: C, 45.10; H, 6.25; S, 24.22. Ber. für $C_5H_8O_2S$: C, 45.45; H, 6.10; S, 24.22%.

Die Verbindung ist ein gelbes Öl. Behandelt man 1 g Monoaddukt mit 2.5 g phenylhydrazin wie vorher, so erhält man 0.7 g phenylhydrazone des 2-Oxypropylaldehyds, dessen Schmp. 119–120° ist.

Anal. Gef.: N, 17.35. Ber. für $C_9H_{12}ON_2$: N, 17.30%.

(b) **Diaddukt, 2,3-Diacetylthio-propanol (II, R=H).**—Sdp. 85–90° (10⁻² mm), n_D^{25} 1.5159.

Anal. Gef.: C, 40.80; H, 5.87; S, 30.74. Ber. für $C_7H_{12}O_3S_2$: C, 40.39; H, 5.81; S, 30.74%. Die Verbindung ist ein gelbes Öl, dessen Geruch unangenehm und scharf ist.

2,3-Dithiopropanol aus Diaddukt (II, R=H).—15 g Diaddukt wurden mit 100 ccm 1 proz. salzaurem Methanol 6 Stunden lang auf 60° erhitzt. Das nach dem Entfernen des salzauren Methanols zurückgebliebene Produkt wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Man erhielt 6 g, 2,3-Dithiopropanol von Sdp. 57° (10⁻² mm).

Anal. Gef.: S, 51.47. Ber. für $C_3H_8OS_2$: S, 51.64%.

Anlagerung von Thiosäure an Propargylborat.—Ein Gemisch von 8.6 g Propargylborat, 7.8 g Thiosäure und 0.1 g Azo-bis-isobuttersäurenitril wurde wie oben behandelt. Nach Verseifung mit 50 ccm Wasser wurde das Produkt der Destillation unterworfen. Man erhielt 8 g 3-Oxyprop-1-enylthioacetat von Sdp. 60–61° (10⁻² mm).

Anal. Gef.: S, 24.14. Ber. für $C_5H_8O_2S$: S, 24.22%.

Wir möchten hier dem Kultus-ministerium für die Gewährung einer Unterstützung zur Anregung wissenschaftlicher Forschung Dank sagen, ebenso Herrn A. Kondoh und N. Yamazaki für die Ausführung der Mikroanalysen.

Institut für Organische Chemie der
Technischen Hochschule, Okayama
Tokyo und Institut für Chemie der
Saitama Universität, Urawa

14) Fischer, Ann., 190, 129 (1878).