

ROLAND MAYER und PETER FISCHER¹⁾Schwefel-Heterocyclen, V²⁾**Thia-thio- α -pyron, ein Pseudo-Trithion**

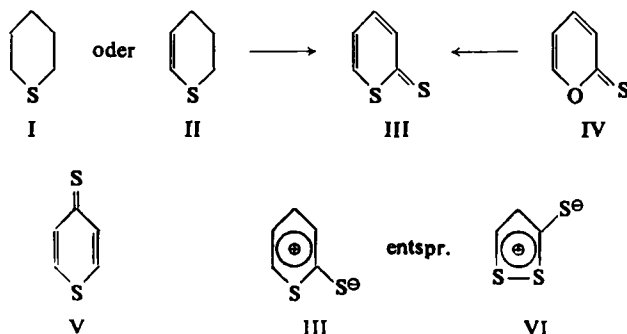
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden
(Eingegangen am 10. November 1961)

Unter extremen Bedingungen wird Thia-cyclohexan von elementarem Schwefel ausschließlich zum Thia-thio- α -pyron (III) dehydriert und oxydiert, das dem isoelektronischen Grund-Trithion sehr ähnlich ist. Das isomere Thia-thio- γ -pyron (V) fällt nicht an. Die Struktur von III wird gesichert.

Thia-thio- α -pyron (III) entsteht in etwa 20-proz. Ausb. bei der Pyrolyse von Thia-cyclohexan (I) in Gegenwart von überschüssigem elementarem Schwefel³⁾. Wie sich aus den IR-Spektren der Lösungen eindeutig ergibt, findet in Dekalin, Benzol oder Cyclohexan keine Reaktion statt. Offensichtlich wird hier die erforderliche Temperatur nicht erreicht. Es interessierte nun, ob unter obigen drastischen Bedingungen ausschließlich III oder daneben etwa auch die mit diesem isomere γ -Verbindung V bzw. eine andere vergleichbare niedrigmolekulare Substanz anfällt.

Das an Hand von Reihenversuchen abgeleitete Ergebnis war eindeutig, wenn auch überraschend: Aus der Reaktionszone entweicht außer Schwefel und unumgesetztem I nur die α -Verbindung III, während im Reaktionskolben keine niedrigmolekularen Verbindungen verbleiben.

III ist demnach ein etwa ebenso bildungsbegünstigtes System wie ein Trithion.



Die bevorzugte Bildung von III gegenüber V geht auch daraus hervor, daß bei der Schwefelung von Thia-cyclohexan (II) ausschließlich III und nicht V entsteht. Die Ausbeuten sind hier sogar noch höher.

Beim Vergleich des Thia-thio- α -pyrons (III) mit dem isoelektronischen Grund-Trithion (VI) ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung. So bilden sich beide

¹⁾ Teil der Diplomarb. Techn. Univ. Dresden 1961.

²⁾ IV. Mittell.: R. MAYER, J. FRANKE, V. HORÁK, I. HANKER und R. ZAHRADNÍK, Tetrahedron Letters [London] 9, 289 [1961].

³⁾ R. MAYER, Chem. Ber. 90, 2362 [1957].

nicht nur unter extremen Bedingungen mit elementarem Schwefel⁴⁾, sie sind auch extrem beständig gegen Säuren und sehr labil gegen Alkali. Ein definiertes Oxim, Hydrazon oder Semicarbazon ist durch direkte Umsetzung nicht zu erhalten, auch ist die Thion-Gruppierung bisher nicht oder nur in mäßiger Ausbeute⁵⁾ zur Carbonylgruppe hydrolysierbar.

III und VI sind in heißem Wasser löslich, aus Wasser umzukristallisieren und auch im sonstigen Löslichkeitsverhalten vergleichbar. Der bittere Geschmack und der charakteristische, schwach an Zwiebeln erinnernde Geruch sind weitgehend ähnlich. Beide Systeme verändern sich an der Luft etwa gleich langsam. Nur im Schmp. zeigt sich ein Unterschied von 22°.

Der Ersatz einer —HC=CH— Gruppierung im weinroten III durch —S— führt zum orangefarbenen VI und bewirkt eine hypsochrome Verschiebung im Sichtbaren um etwa 15 m μ . Das Spektrum zeigt aber einen gleichen Gang⁶⁾.

An anderer Stelle werden Additions- und Substitutions-Reaktionen beschrieben, mit denen wir uns gegenwärtig beschäftigen. Auch hier ist die Übereinstimmung weitgehend. Bemerkenswerterweise ist die γ -Verbindung V längst nicht in dem Maße wie III mit dem Grund-Trithion vergleichbar.

Die Struktur von III wurde durch folgenden Syntheseweg nunmehr eindeutig gesichert:

α -Pyron ließ sich in max. 80-proz. Ausb. durch Kochen mit P_4S_{10} in Benzol-Lösung in Thio- α -pyron (IV) überführen. Diese u. W. bisher noch nicht beschriebene gelb-orangefarbene, äußerst intensiv und charakteristisch riechende Verbindung vom Schmp. 49–50° kann durch Behandeln mit einer absolut alkohol. KSH-Lösung unter den im Versuchsteil angeführten und auch einzuhaltenden Bedingungen in Thia-thio- α -pyron übergeführt werden, das sich mit den aus I oder II erhaltenen Präparaten in allen Eigenschaften als identisch erwies.

Der von uns beobachtete Austausch des Ringsauerstoffs im α -Pyron-System durch Schwefel ist kaum mit dem in der γ -Pyron-Reihe längst bekannten vergleichbar, da die Zwischenprodukte gänzlich anders sein müssen. Es eröffnen sich hier präparative Möglichkeiten für die Darstellung komplizierter Thia- α -pyrone, die als pseudo-Tropone und -Tropolone interessieren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden unter dem Heitzschmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

Thia-thio- α -pyron (III)

a) Wie in l. c.³⁾ beschrieben, durch Erhitzen von *Thiacyclohexan* (I) mit *Schwefel*. Unterschiedlich zur dort angegebenen Aufarbeitung werden die Kühlfallen jeweils mit wenig Wasser kurz ausgekocht, bis sich die wäßrigen Lösungen nicht mehr intensiv gelb färben. Die vereinigten wäßrigen, nach dem Abkühlen sich trübenden Lösungen filtriert man und

4) Vgl. R. MAYER und U. KUBASCH, *Angew. Chem.* **73**, 220 [1961].

5) Vgl. l. c.³⁾, S. 2364. Diese Hydrolysereaktion ist noch nicht gesichert, da der Struktur-beweis für das Endprodukt aussteht.

6) Vgl. exp. Teil. UV-Spektrum von VI bei F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH und R. EMMOTT, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 292.

äthert aus. Die tiefweinrote Ätherlösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Die verbleibende rotbraune Schmiere bildet aus wenig heißem Wasser prächtige weinrote Kristalle vom Schmp. 56–57°. Ausb. bei 0.1-molarem Ansatz 1.8–2.5 g (14–20% d. Th.).

b) Aus 10 g *Thia-cyclohexen* (Δ^2 -Dihydro-thiapyran) (II)⁷⁾ wie unter a) angegeben. Ausb. 2.5 g (20% d. Th.).

c) In Ansätzen von 2 g wird das nachfolgend beschriebene *Thio-a-pyron* (IV) in 1000 ccm absol. Äthanol gelöst, in der Siedehitze mit etwas mehr als der berechneten Menge festem, trockenem Kaliumhydrogensulfid versetzt und die sich rasch dunkel färbende Lösung nach 10 Min. abgekühlt. Man neutralisiert durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff, filtriert vom Kaliumchlorid, zieht den Alkohol vorsichtig i. Vak. ab und arbeitet auf, wie unter a) angegeben. Wenn die Kristallisation nicht sofort erfolgt, unterkühlt man einige Minuten auf –70°. Ausb. jeweils 0.3–0.4 g (13–18% d. Th.).

III bildet länglich rechteckige, tiefweinrote Kristalle (aus Wasser). Das nach a) bzw. b) erhaltene III schmilzt nach Umkristallisieren aus Wasser bei 56–57°, während das nach c) dargestellte zwischen 57–58° schmilzt. Der Misch-Schmp. aller drei Substanzen liegt bei 56–57°. Durch das Umkristallisieren aus Wasser steigt der Schmp. um etwa 3° gegenüber der bisherigen Angabe (vgl. I. c.³⁾). Der äußerst intensive und charakteristische, aber schwer beschreibbare Geruch erinnert schwach an Zwiebeln; der Geschmack ist ausgesprochen bitter. An der Luft verändert sich III in wenigen Tagen merklich; im Eisschrank kann man es einige Wochen aufbewahren, muß es aber vor der Verwendung nochmals reinigen. Die IR-Spektren des nach den drei Methoden dargestellten III sind identisch und in I. c.¹⁾ enthalten. UV- und sichtbares Spektrum von III (in m μ und log ϵ):

In Cyclohexan:

238 (3.93)		328 (3.90)	432 (3.57)
241 (3.98)	319 (3.97)	326 (3.91)	430 (3.62)

In n-Heptan:

239 (4.09)	319 (4.01)	326 (4.00)	428 (3.67)
------------	------------	------------	------------

In Methanol:

239 (3.88)	316 (3.81)		430 (3.62)
------------	------------	--	------------

In Äthanol:

240 (3.99)	315 (3.93)		407 (3.74)	426 (3.73)
------------	------------	--	------------	------------

C ₅ H ₄ S ₂ (128.1)	Ber. C	46.88	H	3.15	S	49.97
	Gef. C a)	46.59	H a)	3.18	S ⁸⁾ a)	48.62
		b) 46.21	b)	3.34	b)	48.24
		c) 46.35	c)	3.11	c)	49.18

Thio-a-pyron (IV): Jeweils 5 g *a-Pyron* wurden mit überschüss. fein gepulvertem P₄S₁₀ in etwa 300 ccm Benzol 8–10 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die zunächst gelbe Lösung langsam nach Weinrot verfärbte. Nach dem Abkühlen trennte man vom Rückstand, extrahierte diesen mit siedendem Benzol und entfernte aus den Filtraten

⁷⁾ Dargestellt nach J. K. JURJEV und E. T. WENDELSTEIN, J. allg. Chem. (UdSSR) 22(84), 687 [1952].

⁸⁾ Bei diesen hohen S-Werten kann der Fehler nach der Methode SCHÖNIGER-FRITZ-YAMAMURA bis zu 1.5% betragen.

das Lösungsmittel i. Vak. Das Rohprodukt wurde mehrfach (aber nur kurzzeitig) mit heißem Wasser extrahiert, die wäbr. Lösung noch heiß filtriert und nach dem Abkühlen mit Äther ausgezogen. Aus dem Äther kristallisierten orangefarbene unter dem Mikroskop gelb erscheinende Kristalle vom Schmp. 49–50°. Ausb. jeweils 3.6–4.8 g (62–83% d. Th.). IV ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit gelber bis oranger Farbe löslich und kann unter geringer Zersetzung aus Wasser oder Äthanol umkristallisiert werden. Wenn man eine äther. Lösung langsam verdunstet, fallen besonders prächtige Kristalle an.

Der schwer zu beschreibende Geruch von IV ist äußerst intensiv und charakteristisch, jedoch deutlich von dem des Thia-thio- α -pyrons (III) verschieden. An der Luft hält sich IV nur wenige Stunden unzersetzt, im Eisschrank unter Stickstoff mehrere Wochen. Bei längerem Kochen in Wasser scheidet sich langsam Schwefel ab, ebenfalls bei der Einwirkung von heißer Mineralsäure. In starkem Alkalihydroxyd zersetzt sich IV unter Dunkelfärbung.

Aus verdünnt alkalischem Medium läßt es sich nicht mit Äther extrahieren; säuert man aber die alkalische Lösung nach wenigen Minuten an, so gelingt dies vollständig. UV-Spektrum (in Methanol): 279 (4.87); 367 (4.80). Vollständiges IR-Spektrum in l. c.²⁾.

C₅H₄OS (112.1) Ber. C 53.58 H 3.60 S 28.54 Gef. C 53.44 H 3.87 S 28.88
