

FLORINDA O. BOBBIO und PAULO A. BOBBIO

Notiz über die Reduktion des Tetrathian- und des Pentathiepanringes

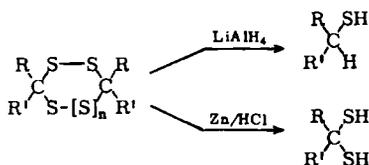
Aus dem Chemistry Department of Instituto Zimotécnico,
E. S. A. Luiz de Queiroz, Universidade de S. Paulo, Brasilien

(Eingegangen am 23. September 1964)

Zur Darstellung von geminalen Dithiolen und Thioketonen, über die in den letzten Jahren verschiedentlich berichtet wurde¹⁾, bieten sich aufgrund ihrer Struktur auch die durch A. FREDGA²⁾ und B. MAGNUSON³⁾ gut zugänglich gewordenen Tetrathian- (II) und Pentathiepan-Ringsysteme (I) an.

Obgleich die normale Disulfid-Bindung nicht leicht unter Mercaptanbildung gespalten wird, wurde über die reduktive Spaltung mit Zn/HCl oder LiAlH₄⁴⁾ mehrfach berichtet. Andererseits ist die S-C-Bindung in Mercaptolen und Mercaptalen gegenüber LiAlH₄ recht resistent⁵⁾.

Bei Reduktion des Tetrathianringes mit Zn und Salzsäure isolierten wir das entsprechende Dithiol in mäßiger, mit LiAlH₄ das Monothiol in hoher Ausbeute, so daß hierdurch die Möglichkeit gegeben ist, spezielle Mercaptane aus den entsprechenden Ketonen zu gewinnen. Mit Natrium/flüss. Ammoniak hatten wir keinen Erfolg.



I: R, R' = -(CH₂)₅-, n = 2

IIa: R, R' = -(CH₂)₄-, n = 1

b: R = R' = CH₃, n = 1

c: R = CH₃, R' = C₆H₅CH₂, n = 1

Die geminalen Dithiole wurden identifiziert durch Derivate mit Oxalylchlorid sowie durch Oxydation mit J₂ zu den entsprechenden Tetrathianen.

Wir danken der FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE S. PAULO, dem CONSELHO NACIONAL DE PESQUISA und der ROCKEFELLER FOUNDATION für finanzielle Hilfe.

1) U. a. R. MAYER und J. FABIAN, *Angew. Chem.* **76**, 157 [1964]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 277 [1964]; B. MAGNUSON, *Acta chem. scand.* **17**, 273 [1963].

2) *Acta chem. scand.* **12**, 891 [1958].

3) *Acta chem. scand.* **13**, 1031 [1959].

4) U. a. N. G. GAYLORD, *Reduction with Complex Metal Hydrides*, S. 841, Interscience Publishers, Inc., New York 1956; A. SCHÖBERL und F. KRUMEY, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 2361 [1938].

5) J. ROMO, G. ROSENKRANTZ und C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4961 [1951].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Tetrathiane und Pentathiepane

Die Verbindungen wurden nach B. MAGNUSSON³⁾ dargestellt. Das Ammoniumpolysulfid bereiteten wir aus 12 g Schwefel und 100 ccm 24-proz. wäßr. Ammoniumsulfid.

4.4.7.7-Bis-pentamethylen-1.2.3.5.6-pentathiepan (I): Aus Cyclohexanon, Ausb. 66%, Schmp. 84–85° (Lit.³⁾: 85–87°).

3.3.6.6-Bis-tetramethylen-s-tetrathian (IIa): Aus Cyclopentanon, Ausb. 53%, Schmp. 148 bis 150° (Lit.²⁾: 151.5–153°).

3.3.6.6-Tetramethyl-s-tetrathian (IIb): Aus Aceton, Ausb. 11%, Schmp. 92–93° (Lit.³⁾: 94–95°).

3.6-Dimethyl-3.6-dibenzyl-s-tetrathian (IIc): Aus Phenylaceton, Ausb. 35%, Schmp. 145 bis 147°.

$C_{18}H_{20}S_4$ (364.6) Ber. S 35.17 Gef. S 34.91

B. Reduktionen

Cyclohexandithiol-(1.1): Unter kontinuierlichem Einleiten von HCl wurden 13.0 g I in 200 ccm Chloroform und 60 g Zinkamalgame 6 Stdn. gerührt. Die Chloroformschicht wurde abgetrennt, gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Verdampfen des Chloroforms unter Stickstoff destillierte man den flüssigen Rückstand, wobei sich beträchtliche Mengen H_2S entwickelten. Ausb. 4.6 g (34%), Sdp.₁₀ 80°, n_D^{20} 1.5439 (Lit.⁶⁾: Sdp.₁₂ 84°, n_D^{25} 1.5448).

Die Umsetzung mit Oxalylchlorid lieferte 2.2-Pentamethylen-1.3-dithiolandion-(4.5), Schmp. 63–65° (Lit.⁶⁾: 64–65°), die Oxydation mit Jod 3.3.6.6-Bis-pentamethylen-s-tetrathian, Schmp. 128–130° (Lit.⁶⁾: 131°).

$C_{12}H_{20}S_4$ (292.3) Ber. S 43.84 Gef. S 44.01

Cyclopentandithiol-(1.1): Wie vorstehend wurden 10.0 g IIa in 200 ccm Chloroform mit 48 g amalgamiertem Zink behandelt. Nach fraktionierter Destillation Ausb. 2.6 g, Sdp.₁₀ 62 bis 63°, n_D^{20} 1.5483 (Lit.⁶⁾: Sdp.₁₀ 63°, n_D^{25} 1.5469).

Mit Oxalylchlorid erhielten wir 2.2-Tetramethylen-1.3-dithiolandion-(4.5), Schmp. 32–33° (Lit.⁶⁾: 33°).

$C_7H_8O_2S_2$ (188.1) Ber. S 34.06 Gef. S 34.18

2.2-Dimercapto-1-phenyl-propan: 14.0 g IIc und 76 g Zinkamalgame ergaben wie in den vorstehenden Beispielen 3.9 g (24%) des Dithiols, Sdp.₄ 57–59°, n_D^{20} 1.5152.

Die Oxydation mit J_2 lieferte IIc zurück, Schmp. und Misch-Schmp. 148–149°.

2-Methyl-2-benzyl-1.3-dithiolandion-(4.5) erhielt man mit Oxalylchlorid; aus Aceton oder Petroläther (50–70°) Schmp. 94–96°.

$C_{11}H_{10}O_2S_2$ (238.3) Ber. S 26.90 Gef. S 26.77

Cyclohexanthiol: Die Mischung von 3.5 g I in 200 ccm Tetrahydrofuran und 0.7 g $LiAlH_4$ in 200 ccm Äther wurde 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzen von überschüss. $LiAlH_4$ extrahierte man die wäßr. Schicht mit Äther, wusch die vereinigten Extrakte, trocknete sie über Na_2SO_4 und verdampfte das Lösungsmittel unter Stickstoff. Die Destillation

⁶⁾ J. JENTZSCH, J. FABIAN und R. MAYER, Chem. Ber. 95, 1764 [1962].

des flüssigen Rückstandes ergab zwei Fraktionen: 1. mit Siedebereich 90–140°, aus der 1.2 g Bleimercaptid gefällt wurden, und 2. 3.3 g mit Sdp. 152–154° (*Cyclohexanthiol*⁷⁾ Sdp. 159°, Gesamtausb. 92%.

Sowohl aus dem Bleimercaptid als auch aus Frakt. 2 wurden Derivate mit 2,4-Dinitrochlorbenzol hergestellt, Schmp. 148–149°, ohne Schmp.-Depression mit authent. *Cyclohexyl-[2,4-dinitro-phenyl]-sulfid*.

2-Mercapto-1-phenyl-propan: Wie vorstehend wurden 10.0 g *IIC* in Tetrahydrofuran mit 2.0 g *LiAlH₄* reduziert. Nach fraktionierter Destillation Ausb. 7.1 g (85%), Sdp.₁₈ 107 bis 108.5°, n_D^{20} 1.5421 (Lit.⁸⁾; Sdp.₁₈ 106–108°, n_D^{20} 1.5448).

$C_9H_{12}S$ (152.2) Ber. C 70.99 H 7.94 S 21.06 Gef. C 70.97 H 8.05 S 21.05

Quecksilber-mercaptid: Schmp. 88–90° (Lit.⁸⁾; 88–89°).

3,5-Dinitro-thiobenzoat: Schmp. 134.5–136°.

$C_{16}H_{14}N_2O_5S$ (346.3) Ber. N 8.08 S 9.25 Gef. N 8.08 S 9.26

⁷⁾ N. D. CHERONIS und J. B. ENTRIKIN, *Semimicro Qualitative Organic Analysis*, S. 700, Interscience Publishers, Inc., New York 1957.

⁸⁾ C. Z. ARCUS und P. A. HALLGARTEN, *J. chem. Soc. [London]* 1956, 2987.