

Alexander Schönberg und Renata von Ardenne

Organische Schwefelverbindungen, XLIX<sup>1)</sup>

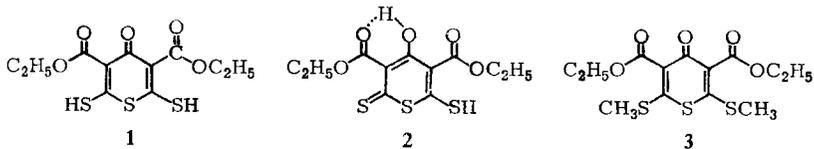
## Konstitution und Umsetzungen des Produktes aus Aceton-dicarbon säure-diäthylester, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin (Eingegangen am 9. Mai 1966)

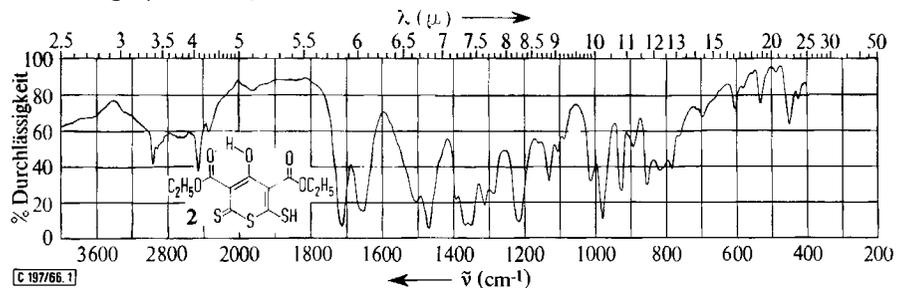
Für die feste rote Verbindung, erhalten wie im Titel angegeben, wird die Formel **2**, für das feste rote Oxydationsprodukt von **2**, erhalten mit Amylnitrit oder durch Luft im Licht, die Konstitution **5** vorgeschlagen. Oxydation von **2** mit Salpetersäure oder von **5** (**5a**) mit Amylnitrit liefert **7**.

*Apitzsch*<sup>2)</sup> hat aus Aceton- $\alpha,\alpha'$ -dicarbon säure-diäthylester, CS<sub>2</sub> und KOH eine orangefarbene Verbindung erhalten, für die er die Konstitution **1** angibt.

Mit dieser Formulierung ist die Farbe schlecht vereinbar<sup>1)</sup>. Wir nehmen an, daß die Substanz die Gruppierung  $\text{>C}-\text{CS}-\text{S}-$  enthält und schlagen die Formel **2** vor.



**2** gibt eine positive Farbreaktion auf Mercaptogruppen<sup>3)</sup>. Weiter wird die Konstitution durch das IR-Spektrum bestätigt, welches die Anwesenheit einer SH- und einer chelatisierten OH-Gruppe sowie einer freien und einer chelatisierten Estercarbonylbande zeigt (s. Abbild.).



IR-Spektrum von 4-Hydroxy-6-mercapto-3,5-bis-äthoxycarbonyl-dithio- $\alpha$ -pyridin (**2**) in KBr

Aus **2** wird mit Dimethylsulfat und verdünnter Kalilauge das praktisch farblose 2,6-Dimethylderivat **3** erhalten, welches schon von *Apitzsch*<sup>2)</sup> und *Arndt*<sup>4)</sup> hergestellt wurde. Die Konstitution von **3** wird durch das IR- und NMR-Spektrum gestützt.

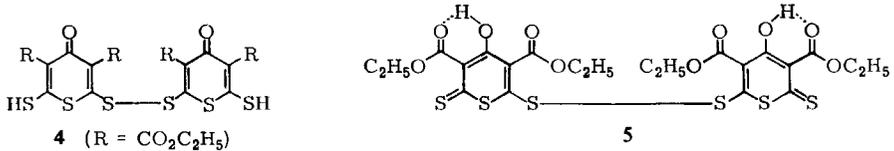
<sup>1)</sup> XLVIII. Mitteil.: A. Schönberg und R. von Ardenne, Chem. Ber. **99**, 3316 (1966), vorstehend.

<sup>2)</sup> H. Apitzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 4028 (1908).

<sup>3)</sup> K. Hofmann, Naturwissenschaften **52**, 428 (1965).

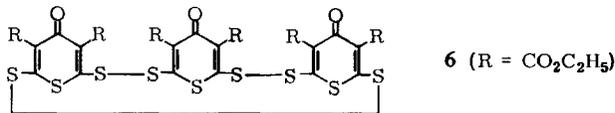
<sup>4)</sup> F. Arndt und N. Bekir, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2393 (1930).

Durch Luftoxydation von **2** am Licht sowie mit Amylnitrit, jeweils in benzolischer Lösung und in der Kälte, erhielt *Apitzsch* eine leuchtend rote kristalline Verbindung<sup>5)</sup>, für die er die Konstitution **4** vorschlägt, und die er durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stützt, die wir bestätigen können. Die rote Farbe ist jedoch mit Konstitution **4** unvereinbar. Wir schlagen Formel **5** vor.

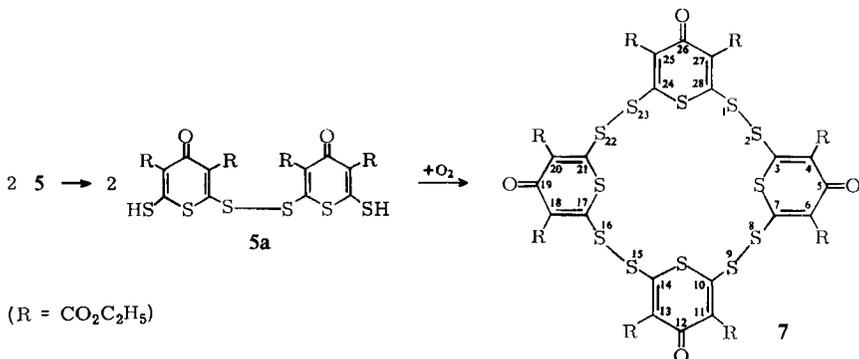


**5** zeigt als Disulfid im Gegensatz zu **2** keine Farbreaktion auf SH-Gruppen, auch fehlt die SH-Bande im IR-Spektrum. Eine Methylierung der chelatisierten Enolgruppe mit Diazomethan in ätherischer/benzolischer Lösung war nicht möglich<sup>6)</sup>.

Aus **5** erhielt *Apitzsch* durch Oxydation mit Jod<sup>5)</sup> eine Verbindung, die er gemäß **6** formulierte:



Dies würde bedeuten, daß durch Einwirkung von Jod auf **5** bei Raumtemperatur eine teilweise Sprengung der -S-S-Bindungen eintritt, denn sonst ist es unmöglich, daß eine Verbindung, die zwei heterocyclische 6-Ringe enthält, eine Verbindung mit drei solchen Ringen liefert. Wir fanden, daß der Übergang nicht nur durch Jod, sondern auch mit Amylnitrit bei Raumtemperatur möglich ist. Eine Sprengung der Disulfidbrücke ist unter diesen Bedingungen unwahrscheinlich. Wir halten es daher für wahrscheinlicher, daß das Oxydationsprodukt aus 2 Molekülen **5** unter Verlust von 4 Wasserstoffatomen entstanden ist und geben der Substanz die Formel **7**:



<sup>5)</sup> H. *Apitzsch* und C. *Kelber*, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2940 (1909).

<sup>6)</sup> A. *Schönberg* und A. *Mustafa*, J. chem. Soc. [London] **1946**, 746.

7 wird durch Molekulargewichtsbestimmungen gestützt. Nach dieser Formulierung liegt ein 1-Thio- $\gamma$ -pyron vor. Hierfür spricht die Lage der C=O-Bande bei 1615/cm<sup>1</sup>). Im Carbonylbereich liegt außer dieser nur noch eine andere Bande bei 1725/cm, die wir der Ester-carbonylgruppe zuschreiben.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte, im Kofler-Block bestimmt, sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 125, wenn nicht anders vermerkt, in KBr, die NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> im Varian HA 100 (TMS innerer Standard) gemessen.

*4-Hydroxy-6-mercapto-3.5-bis-äthoxycarbonyl-dithio- $\alpha$ -pyron (2)*<sup>2)</sup>: Aus 50 g Aceton- $\alpha$ , $\alpha'$ -dicarbonsäure-diäthylester wurden 12 g **2** erhalten. Schmp. 134° (orangefarbene Nadeln aus CHCl<sub>3</sub>/Petroläther).

IR:  $\nu_{OH}$  3400–2100;  $\nu_{OH}$  3630–2250 in CHCl<sub>3</sub>;  $\nu_{SH}$  2460;  $\nu_{C-O}$  (Ester) 1710;  $\nu_{C=O}$  (in Konjugation zum chelatisierenden Enol) 1655/cm<sup>7)</sup>.

Die Farbreaktion auf SH-Gruppen mit Chloranil<sup>3)</sup> verlief positiv, d. h. nach Zugabe von Chloranil in CHCl<sub>3</sub> zur wäbr. alkalischen, gelblichen Lösung erfolgte Rotfärbung.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub> (320.4) Ber. C 41.23 H 3.78 S 30.02 Gef. C 41.36 H 3.84 S 29.72

*Oxydation von 2 zu Bis-[4-hydroxy-2-thioxo-3.5-bis-äthoxycarbonyl- $\alpha$ -thiopyranyl-(6)]-disulfid (5)*

a) Nach zweimonatigem Stehenlassen im Licht am Fenster (März/April, schlechtes Wetter) in benzolischer Lösung in einem Gefäß aus Jenaer Glas hatte sich **2** zu 30 % in **5** umgewandelt. Aus Benzol/Petroläther leuchtend rote Nadeln vom Schmp. 158–159°.

b) 0.6 g **2** wurden in 10 ccm Benzol gelöst und in der Kälte 1 Tropfen *Amylnitrit* zugegeben. Die nach etwa 1 Stde. sich bildenden roten Nadeln wurden nach 2 Stdn. abgesaugt: 0.5 g, Schmp. 159°. Die IR-Spektren der nach a) und b) hergestellten Substanzen stimmen überein.

IR:  $\nu_{OH}$  3300–2200,  $\nu_{C-O}$  (Ester) 1723,  $\nu_{C=O}$  (in Konjugation zum chelatisierenden Enol) 1665/cm.

Die Farbreaktion auf SH-Gruppen mit Chloranil (wie oben durchgeführt) verlief negativ.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>S<sub>6</sub> (638.8) Ber. C 41.36 H 3.47 S 30.16

Gef. C 41.11 H 3.48 S 29.98

Mol.-Gew. 595 (kryoskop. in Benzol)

*Salpetersäureoxydation*<sup>2)</sup> von **2** zu 3.7:10.14:17.21:24.28-Tetraepithio-5.12.19.26-tetraoxo-4.6.11.13.18.20.25.27-octakis-äthoxycarbonyl-1.2.8.9.15.16.22.23-octathia-cyclooctacosaoctan-3.6.10.13.17.20.24.27) (**7**): Aus 2.0 g **2** in Eisessig wurden 1.2 g **7** erhalten. Farblose Kristalle aus Benzol/Petroläther, Schmp. 185–186°.

IR:  $\nu_{C=O}$  (Ester) 1725,  $\nu_{C=O}$  (Pyron) 1615/cm.

NMR: Triplett  $\delta = 1.37$  (6), Quartett  $\delta = 4.40$  ppm (4).

C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>O<sub>20</sub>S<sub>12</sub> (1273.5) Ber. C 41.49 H 3.17 Gef. C 41.38 H 3.15

Mol.-Gew. 1160, 1105, 1115 (kryoskop. in CHBr<sub>3</sub>)

Mol.-Gew. 1460, 1490 (kryoskop. in Benzol)

<sup>7)</sup> Vgl. ähnliche Werte bei N. J. Leonard, H. S. Gutowsky, W. J. Middleton und E. M. Petersen, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4070 (1952), und R. S. Rasmussen und R. R. Brattain, ebenda **71**, 1073 (1949).

*Oxydation*<sup>2)</sup> von **5** zu **7**: 0.4 g **5** wurden in 35 ccm Benzol gelöst und bei Raumtemperatur 3 Tropfen *Amylnitrit* zugegeben. Die Lösung entfärbte sich sofort. Aus der eingengten und mit Petroläther versetzten Lösung kristallisierten 0.17 g **7**, Schmp. 176°. Die  $R_F$ -Werte von **7** – nach beiden Methoden erhalten – auf Dünnschichtchromatogrammen sind gleich (Silicagel,  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  7.5:2.5) ( $R_F$  0.95).

*2.6-Bis-methylmercapto-3.5-bis-äthoxycarbonyl-1-thio- $\gamma$ -pyron* (**3**)<sup>4)</sup>: 10 g **2** wurden in 2 n *KOH* gelöst und 10 g *Dimethylsulfat* langsam zugegeben. Das Gemisch wurde 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der erkalteten Lösung erhielt man 10 g **3**, die über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Giulini, Akt.-St. II) gereinigt wurden; die Begleitsubstanzen wurden mit Benzol herausgewaschen und **3** mit  $\text{CHCl}_3$  eluiert. Schmp. 87°, fast farblose Kristalle aus Benzol/Petroläther.

IR:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  (Ester) 1716, 1709,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  (Pyron) 1582/cm.

NMR: Triplett  $\delta = 1.24$  (6), Singulett  $\delta = 2.58$  (6), Quartett  $\delta = 4.40$  ppm (4).

[197/66]