

Zur Kenntnis der s-Trithiane. II¹⁾

Herstellung und Eigenschaften der s-Trithiane

VON ZAKI EL-HEWEHI UND DIETER HEMPEL

Inhaltsübersicht

Eine Reihe von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen s-Trithianen wurde nach dem H₂S-Verfahren hergestellt. Ferner wurden erstmalig aromatische s-Trithiane durch die Umsetzung der entsprechenden Aldehyde mit Natriumthiosulfat in Gegenwart von Salzsäure gewonnen. Die biociden Eigenschaften der s-Trithiane wurden untersucht.

s-Trithiane (Trithioaldehyde) und ihre Abkömmlinge besitzen auf vielen Gebieten der Technik, in der Schädlingsbekämpfung und in der Medizin eine besondere Bedeutung.

Bei der Herstellung von Polyvinylchlorid mit niedrigem Molekulargewicht wird die Verwendung von Trithioacetaldehyd als innerer Weichmacher empfohlen²⁾. Tris-(N-äthylenimino)-phosphinoxyd bzw. -sulfid bildet mit Trisulfocyclohexan (Trithioformaldehyd-trisulfon) feuerbeständige Harze. Mit Lösungen dieser Harze getränkte Baumwollgewebe sind feuerfest.³⁾

Die Anwendung von Trithioacetaldehyd und Trithiobenzaldehyd als Insekticide und Fungicide ist Gegenstand von Patenten⁴⁾.

In der Medizin verwendet man mit großem Erfolg s-Trithian-Präparate bei der Behandlung von Hautkrankheiten, besonders von Bartflechten und Epidermophytien⁵⁾.

Infolge ihrer starken Polymerisationsneigung ist es bisher nicht gelungen, Thioaldehyde in monomerer Form zu isolieren. Bei den Darstellungsversu-

¹⁾ Mitteilung I: F. RUNGE, Z. EL-HEWEHI u. D. HEMPEL, J. prakt. Chem. [4] 8, 1 (1959).

²⁾ Société anon. des manufactures des glaces et produits chimiques de Saint Gobain, F. P. 982926 (1951).

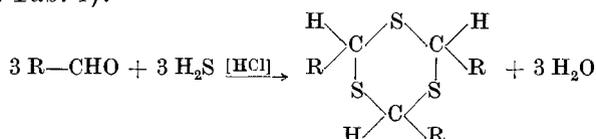
³⁾ A. WILSON, E. P. 837710 (1959).

⁴⁾ J. SPIESS u. B. WAESER, D. B. P. 762037 (1952).

⁵⁾ G. BITTERSÖHL, Z. f. Haut- u. Geschlechtskrankheiten 9, 249 (1950).

chen erhält man immer polymere Produkte neben Thioestern, Mercaptanen, Disulfiden u. a. ⁶⁾ Nur Thioaldehyde kondensierter Ringsysteme, wie z. B. α -Thionaphthaldehyd, besitzen eine geringere Polymerisationstendenz und lassen sich in verdünnten Lösungen noch nach längerer Zeit als Monomere nachweisen ⁷⁾.

Thioaldehyde stabilisieren sich bevorzugt durch Bildung cyclischer Trimere (s-Trithiane). Während gesättigte aliphatische Thioaldehyde sich trimerisieren, neigen aromatische Thioaldehyde häufig zur Bildung höherer Polymere. Diese lassen sich jedoch teilweise durch Erhitzen mit Jod oder Acetylchlorid in die trimeren Formen überführen. Ungesättigte aliphatische Thioaldehyde lagern sich dagegen in neutralem Medium zu dimeren Produkten zusammen ⁸⁾, während sie in saurem Medium verharzen. SCHMIDT und BLAETTNER ⁹⁾ isolierten Thioformaldehyd in tetramerer Form, dessen Struktur sich formell vom S⁸-Ring durch Ersatz von 4 Schwefelatomen durch 4 Methylengruppen ableitet. s-Trithiane werden im allgemeinen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde in Gegenwart von Salzsäure hergestellt (s. Tab. 1):



Die Ausscheidung der Rohprodukte erfolgt schon nach kurzer Zeit. Abgesehen von Trithioformaldehyd und Trithioacetaldehyd scheiden sich die aliphatischen s-Trithiane häufig als Öle aus. Durch Umwandlung der öligen Produkte in die Jod-Addukte und anschließende Behandlung mit Lauge können die entsprechenden s-Trithiane in kristalliner Form erhalten werden.

Thiobenzaldehyd und seine Chlorderivate sowie 3,5-Dichlor-thiosalicylaldehyd fallen zuerst als Harze an, die sich jedoch leicht durch Erhitzen in Xylol unter Zusatz geringer Mengen Jod in die entsprechenden s-Trithiane überführen lassen. Dagegen gelingt die Umwandlung des polymeren 3-Nitro-thiobenzaldehyds und des 3-Nitro-4-chlor-thiobenzaldehyds nicht. 5-Chlorsalicylaldehyd reagiert mit H₂S bei Zimmertemperatur nicht. Erst nach längerem Einleiten von H₂S in eine siedende, mit HCl gesättigte alkoholische Lösung des Aldehyds fällt der Trithio-5-chlorsalicylaldehyd aus. Mit Ausnahme des Trithioacetaldehyds und Trithiopiperonals, die in der α -Form anfielen, besaßen die in eigenen Versuchen dargestellten s-Trithiane die β -Konfiguration.

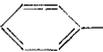
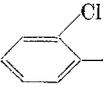
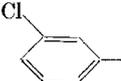
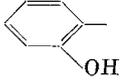
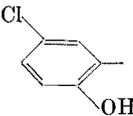
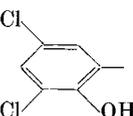
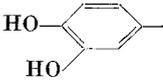
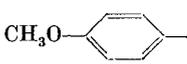
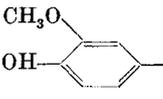
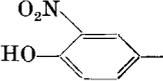
⁶⁾ J. H. WOOD u. R. W. BOST, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1011 (1937).

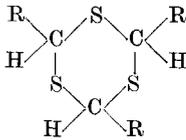
⁷⁾ J. H. WOOD u. R. W. BOST, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1721 (1937).

⁸⁾ H. J. NIENBURG u. H. ZORN, D. R. P. 220275 (1938).

⁹⁾ M. SCHMIDT u. K. BLAETTNER, Angew. Chem. **71**, 407 (1959).

Tabelle 1

R	Konfiguration	Umkristallisiert aus	Kristallform	Schmp.
H	—	Eisessig	weiße Prismen	217°
CH ₃	α	Methanol	kleine weiße Nadeln	104°
n-C ₄ H ₉	β	Äthanol + Wasser	lange weiße Nadeln	40,5°
	β	Xylol	weiße Nadeln	226—227° (Zers.)
	β	Benzol	weiße Nadeln	221—222°
	β	Eisessig	weiße Nadeln	158°
	β	Xylol	weiße Nadeln	176—177,5°
	β	Äthanol + Wasser	weiße Blättchen	208° (Zers.)
	β	Äthanol + Wasser	weiße, unregelmäßig verwachsene Kristalle	215—216° (Zers.)
	β	Äthanol + Wasser	weiße, unregelmäßig verwachsene Kristalle	232—233° (Zers.)
	β	Äthanol	weiße Nadeln	99—100°
	β	Eisessig	feine weiße Nadeln	187°
	β	Methanol	weiße Nadeln	236—237° (Zers.)
	β	Xylol	gelbe Prismen	219° (Zers.)



Ausbeute (%)	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
69,5	$C_3H_6S_3$	138,3	—
25,1	$C_6H_{12}S_3$	180,4	—
29,3	$C_{12}H_{24}S_3$	264,6	ber.: C 54,47; H 9,16; S 36,37; gef.: C 54,96; H 8,85; S 36,08
37,4	$C_{21}H_{18}S_3$	366,6	—
43,7	$C_{21}H_{15}Cl_3S_3$	469,9	—
36,3	$C_{21}H_{15}Cl_3S_3$	469,9	—
43,3	$C_{21}H_{15}Cl_3S_3$	469,9	—
59,7	$C_{21}H_{18}O_3S_3$	414,6	—
86,1	$C_{21}H_{15}Cl_3O_3S_3$	517,9	ber.: C 48,69; H 2,93; Cl 20,54; gef.: C 48,06; H 4,20; Cl 20,87
37,8	$C_{21}H_{12}Cl_6O_3S_3$	621,3	ber.: C 40,59; H 1,95; Cl 34,24; gef.: C 41,10; H 2,36; Cl 34,71
74,6	$C_{21}H_{18}O_6S_3$	462,6	ber.: C 54,52; H 3,93; S 20,79; gef.: C 54,16; H 4,48; S 20,43
59,8	$C_{24}H_{24}O_3S_3$	456,7	—
17,2	$C_{24}H_{24}O_6S_3$	504,7	—
38,0	$C_{21}H_{15}N_3O_9S_3$	655,8	ber.: C 53,11; H 3,85; N 6,41; gef.: C 53,34; H 4,02; N 6,38

(Fortsetzung)

Ausbeute (%)	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
70,3	$C_{24}H_{18}O_6S_3$	498,6	—
24,6	$C_{15}H_{12}O_3S_3$	336,5	—

Tabelle 2

s-Trithian	Konfiguration		Schmelzpunkt [°C]		Ausbeute [%]	
	H ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃
Trithioformaldehyd	nur eine Form möglich		216°	216°	66,8	77,9
Trithioacetaldehyd	α	β	104°	126—127°	25,1	25,3
Trithiopropionaldehyd	—	β	—	Sdp. 133°/16 mm	—	19,3
Trithiobenzaldehyd	β	β	226—227° (Zers.)	229—230° (Zers.)	37,4	58,8
Trithio-p-dimethylamino-benzaldehyd	Harz	β	—	226° (Zers.)	—	26,9
Trithioanisaldehyd	β	β	187°	185—186°	59,8	28,6
Trithiovanillin	β	β	236—237° (Zers.)	237—238° (Zers.)	172,2	19,7
Trithiopiperonal	α	β	188—189°	234—235° (Zers.)	70,3	55,8

aldehyd in die entsprechenden Trithioaldehyde zu überführen, verliefen negativ. Die Umsetzung von Natriumthiosulfat mit Zimtaldehyd, Salicylaldehyd, Cuminaldehyd und Furfurol führte zu harzigen Produkten, die nicht näher untersucht wurden.

In eigenen Versuchen wurde festgestellt, daß s-Trithiane, die sich vom Benzaldehyd bzw. substituierten Benzaldehyden ableiten, wirksam gegen Spinnmilben sind. Ferner zeigte Trithio-3,5-dichlorosalicylaldehyd eine hervorragende Wirkung gegen die Larven der Kleidermotte (s. Tab. 3).

Tabelle 3

$ \begin{array}{c} R \quad S \quad R \\ \diagdown \quad / \\ C \quad C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad S \quad H \\ \quad \\ S \quad S \\ \quad \\ R \quad C \quad H \end{array} $ R =	Akari- cide Wirkg.	Bakteri- cide Wirkg.	Fungi- cide Wirkg.	Herbi- cide Wirkg.	Insekti- cide Wirkg.	Wirkg. gegen Motten
	+	—	—	—		
				—		
	+	—	—	—	+	
				—		
		—	—	—		
	+			—		
	+		—			
						++
		—	—	—		—

—: unwirksam

+: wirksam

++: sehr wirksam

Experimenteller Teil

A. Chemischer Teil

I. Schwefelwasserstoff-Verfahren (s. Tab. 1)

Trithioacetaldehyd wurde durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von 300 cm³ Paraldehyd in 800 cm³ HCl (1:1) hergestellt. Nach 8—10 Stunden schied sich ein farbloses Öl ab, das nach weiterer Behandlung mit H_2S allmählich fest wurde.

Zur Darstellung von Trithiobutyraldehyd und Trithio-3-nitro-4-oxylbenzaldehyd leitete man gleichzeitig in eine Lösung von 100 g Aldehyd in 500 cm³ absolutem Äthanol H₂S und HCl ein.

Trithiobenzaldehyd und seine Chlorderivate wurden durch Behandeln der entsprechenden Aldehyde in alkoholischer Lösung mit H₂S und anschließende Depolymerisation der rosafarbenen Produkte dargestellt. Bei der Darstellung des Trithio-3,5-dichlorsalicylaldehyds und Trithiofurfurols war ebenfalls eine Depolymerisation der zunächst kautschukartigen gelben bis braunen Massen, die beim Eindampfen der alkoholischen Lösungen anfielen, notwendig. Beide polymeren Produkte ließen sich glatt durch mehrstündiges Erhitzen in benzolischer Lösung in Gegenwart von etwas Acetylchlorid depolymerisieren. 5-Chlorsalicylaldehyd reagierte mit H₂S in absolutem Äthanol bei Zimmertemperatur nicht. Wie eine zur Trockne eingedampfte Probe zeigte, lag nach 2 Tagen der eingesetzte Aldehyd noch in unveränderter Form vor. Erst nach 12stündigem Erhitzen und gleichzeitigem Sättigen mit H₂S trübte sich die schwach gelb gefärbte Lösung unter Ausscheidung des rohen Trithio-5-chlorsalicylaldehyds.

Alle übrigen s-Trithiane wurden dargestellt, indem man 100 g Aldehyd in 250 cm³ absolutem Äthanol löste, mit 250 cm³ alkoholischer Salzsäure versetzte und durch diese Lösung unter Rühren bei Zimmertemperatur einen kräftigen H₂S-Strom hindurchleitete. Aus den violett, blau, grün oder braun gefärbten Lösungen schieden sich die s-Trithiane aus.

II. Natriumthiosulfat-Verfahren (s. Tab. 2)

1. s-Trithian (Trithioformaldehyd)

In einem 10-l-Dreihalskolben wurden 2,4 l konzentrierte HCl (D = 1,1) mit einem Gemisch aus einer Lösung von 3 g (etwa 12 Mol) Na₂S₂O₃ · 5 H₂O in 300 cm³ Wasser und 1,2 l 30proz. Formaldehydlösung (Formalin) innerhalb 25 Minuten unter kräftigem Rühren versetzt. Die Temperatur der Reaktionsmischung stieg hierbei auf 80° an. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 540 g (97% d. Th. berechnet auf Natriumthiosulfat). Weißes Pulver vom Schmp. 216°.

An Stelle von konzentrierter HCl konnten auch konzentrierte H₂SO₄ (unter Kühlung) und 20proz. HNO₃ verwendet werden. Mit Ameisensäure, Essigsäure, Phosphorsäure und 20proz. H₂SO₄ entstand kein s-Trithian.

2. α-Trithioacetaldehyd

In einem 6-l-Dreihalskolben wurden zu 2 l konzentrierter HCl (D = 1,17) unter Rühren und Eiskühlung 264 g (2 Mol) Paraldehyd zugefügt. Nach beendeter Zugabe des Paraldehyds wurde eine Lösung von 1,5 kg (etwa 6 Mol) Na₂S₂O₃ · 5 H₂O in 1 l Wasser innerhalb von 30 Minuten eingetragen, wobei die Temperatur auf 20° anstieg. Nach 2stündigem Rühren wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 175 g (48,5% d. Th. berechnet auf Paraldehyd). Farblose, angenehm riechende Nadeln aus Aceton vom Schmp. 101°.

3. β-Trithioacetaldehyd

In 800 cm³ konzentrierter HCl, die auf -15° abgekühlt wurden, löste man 44 g (1 Mol) Acetaldehyd. Unter Rühren ließ man eine gesättigte wäßrige Lösung von 248 g (1 Mol) Na₂S₂O₃ · 5 H₂O langsam zutropfen, wobei sich ein weißer Niederschlag ausschied. Das Reaktionsgemisch hielt man 4 Stunden lang unter Rühren bei -15°. Dann wurde der Nieder-

schlag abgesaugt, mehrere Male mit Wasser verrührt, bis das Filtrat chloridfrei war, und aus Methanol umkristallisiert. Feine Nadeln, die bei 126—127° schmolzen. Ausbeute: 15,3 g (25,3% d. Th. berechnet auf Acetaldehyd).

4. β -Trithiopionaldehyd

Bei der Umsetzung einer salzsauren Propionaldehyd-Lösung mit Natriumthiosulfat entstand neben einem weißen Niederschlag von Natriumchlorid ein gelbes Öl. Nach mehrstündigem Rühren bei 0° wurde der Niederschlag in Wasser gelöst, das Öl in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zur Entfernung anhaftender HCl mit wäßrigem NaCHO₃ geschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Na₂SO₄ und Abdestillieren des Äthers erhielt man ein übelriechendes braunes Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt werden konnte. Hellbraunes Öl vom Sdp. 133°/16 mm. Ausbeute: 14,3 g (19,3% d. Th.).

C₉H₁₈S₃ (222,5) ber.: C 48,60; H 8,17;
gef.: C 49,20; H 7,80.

5. β -Trithiobenzaldehyd

In einem 2-l-Dreihalskolben wurde in ein Gemisch von 500 cm³ konzentrierter HCl (D = 1,17) und 106 g (1 Mol) Benzaldehyd unter kräftigem Rühren und Kühlung auf 0° eine Lösung von 248 g (1 Mol) Na₂S₂O₃ · 5 H₂O in 200 cm³ Wasser innerhalb 1 Stunde eingetragen. Nach 4stündigem Rühren bei 0° wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton schmolz das Produkt bei 226°. Ausbeute: 71,8 g (38,8% d. Th.).

6. β -Trithio-p-dimethylaminobenzaldehyd

Zur Isolierung des Produktes wurde das nach dem Absaugen des Niederschlages erhaltene orangefarbene Filtrat auf das Dreifache seines Volumens mit Wasser verdünnt und mit 30proz. KOH alkalisch gemacht, wobei der rohe Trithio-p-dimethylaminobenzaldehyd ausfiel. Schwach gelbe kleine Nadeln aus Dimethylformamid + Wasser oder aus Pyridin vom Schmp. 216° (Zers.). Während die Ausbeute bei einer Reaktionstemperatur von 0° nur 6,4% betrug, stieg sie bei -15° auf 26,9% an.

C₂₇H₃₃N₃S₃ (495,8)
ber.: C 65,19; H 6,72; N 8,48;
gef.: C 64,67; H 6,49; N 8,32.

B. Biologischer Teil (s. Tab. 3)

Die Autoren möchten an dieser Stelle Herrn Professor Dr. FRANZ RUNGE, Direktor des Instituts für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich danken.

Wolfen (Krs. Bitterfeld), Chemisch-Biologisches Institut des VEB Farbenfabrik und

Halle (Saale), Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1963.