

Über das 2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithian.

IV. Mitteilung über α -Ketomercaptane.

Von

O. Hromatka und R. Haberl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Juli 1954.)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen wurden 1-Mercapto-butanon-(2) und verschiedene Derivate dieser Verbindung hergestellt. Unter Wasserabspaltung bildet sich das 2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithian, das bei der Oxydation ein 1,4-Bisdioxyd liefert. Durch den Vergleich der UR-Spektren mit denen der entsprechenden 2,5-Dimethyl-derivate wurde die Konstitution bewiesen.

Die Arbeit von *Bacchetti* und Mitarbeitern¹ über das 1-Mercapto-butanon-(2) veranlaßt uns, über Ergebnisse auf dem gleichen Arbeitsgebiete zu berichten, die in der Dissertation des einen von uns² enthalten waren.

Erst in jüngster Zeit wurde uns — durch freundliches Entgegenkommen von Herrn *L. Schotte*, Uppsala — auch die im Zentralblatt nicht referierte Dissertation von *B. Groth*³ zur Verfügung gestellt, der 3-Mercapto-butanon-(2) durch Umsetzung von 3-Chlor-butanon-(2) mit Dithiokohlensäure-(O)-glykolester und anschließende alkalische Spaltung erhielt. Zum Unterschied von den zitierten Autoren bereiteten wir die α -Mercaptoketone ausschließlich durch Umsetzung der α -Halogenketone mit wäßrigen Lösungen von Natriumhydrogensulfid und folgten dabei der in unseren früheren Mitteilungen beschriebenen Arbeitsweise.

¹ *T. Bacchetti, A. Sartori und A. Fiecchi*, Gazz. chim. ital. **83**, 1031 (1953).

² *R. Haberl*, Dissertation Univ. Wien (Februar 1953).

³ *B. Groth*, Inaugural-Dissertation „Über α -Mercaptoketone und verwandte Stoffe“. Kgl. Techn. Hochschule Stockholm (1926).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des l-Mercapto-butanon-(2) diente l-Chlor-butanon-(2), das aus den höher siedenden Anteilen des nach *Kling*⁴ sowie *Forster* und *Fierz*⁵ gewonnenen Chlorierungsproduktes von Methyläthylketon dargestellt wurde. Auf Grund einer größeren Versuchsreihe vermuten wir, daß sich unreines l-Chlor-butanon-(2) bei längerem Stehen oder bei wiederholter Destillation unter Atmosphärendruck in 3-Chlorbutanon-(2) umlagern kann, wodurch die ursprüngliche Ausbeute verringert wird. Reines l-Chlor-butanon-(2) vom Sdp. 134 bis 136° zeigt dagegen auch bei längerem Stehen keine Veränderung. Für die Umsetzung mit Natriumhydrogensulfid begnügten wir uns, eine aus dem Chlorierungsprodukt frisch destillierte Fraktion vom Sdp. 130 bis 140° zu verwenden, doch gibt auch reines l-Chlor-butanon-(2) dieselben Ergebnisse.

Bacchetti und Mitarbeiter geben im experimentellen Teil ihrer Arbeit für l-Mercapto-butanon-(2) einen Sdp._{0,04} 60° an. Wir selbst fanden 49 bis 50° bei 10 Torr (*B. Groth*: 65°/16 Torr) und vermuten, daß das Reaktionsprodukt der italienischen Autoren zwar l-Mercapto-butanon enthielt und daher die SH-Reaktion und ein S-(2,4-Dinitrophenyl)-l-mercapto-butanon-(2) gab, daß aber die Hauptmenge ihres hochsiedenden Destillats eine andere Verbindung ist. Diese kann beispielsweise Bis-(butanon-2-yl-1)-sulfid sein, das wir bei der gleichen Reaktion als Nebenprodukt erhielten und im Kugelrohr bei einer Luftbadtemperatur von 80 bis 90° und 0,1 Torr destillierten. Es ist aber auch möglich, daß das l-Mercapto-butanon-(2) bereits weitgehend in 2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithian übergegangen war, für das wir einen Sdp.₁₀ 106°, *Bacchetti* und Mitarbeiter übereinstimmend 124 bis 125°/15 Torr fanden. In der Arbeit von *Bacchetti* fällt weiters auf, daß bei der Herstellung des 2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithians ein ätherlösliches Produkt vom Sdp. 35 bis 40°/15 Torr erhalten wurde, aus dem dann nach wiederholter Destillation das Diäthyl-endoxy-dithian entstand. Wir nehmen an, daß die Verbindung Sdp. 35 bis 40°/15 Torr das richtige l-Mercapto-butanon-(2) war.

Das nach unserer Methode erhaltene Mercapto-butanon charakterisierten wir durch seine S-p-Nitrobenzoylverbindung. Dieses Derivat mit geschützter Sulfhydrylgruppe bildet auch ein 4-Phenylsemicarbazon. Mit Phenylhydrazin gibt l-Mercapto-butanon-(2) nicht das erwartete Phenylsazon des Äthylglyoxals, sondern das des Diacetyls. Es tritt bei dieser Reaktion also eine ähnliche Umlagerung ein, wie sie *Hibbert*⁶ für das 3-Oxy-1-(4-oxy-3-methoxyphenyl)-propanon-(2) in l-Oxy-1-(4-oxy-3-methoxyphenyl)-propanon-(2) beschrieben hatte. Nach Ansicht von

⁴ *A. Kling*, C. r. acad. sci., Paris **140**, 313 (1905).

⁵ *M. O. Forster* und *H. E. Fierz*, J. Chem. Soc. London **93**, 675 (1908).

⁶ *A. M. Eastham*, *H. E. Fisher*, *M. Kulka* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1208 (1947).

Hibbert handelt es sich bei dieser Reaktion um eine Allylumlagerung, die einen stabileren Benzointyp schafft. Die Übertragung dieser Ansichten auf 1-Mercapto-butanon-(2) ergibt folgenden Mechanismus der Umlagerung:

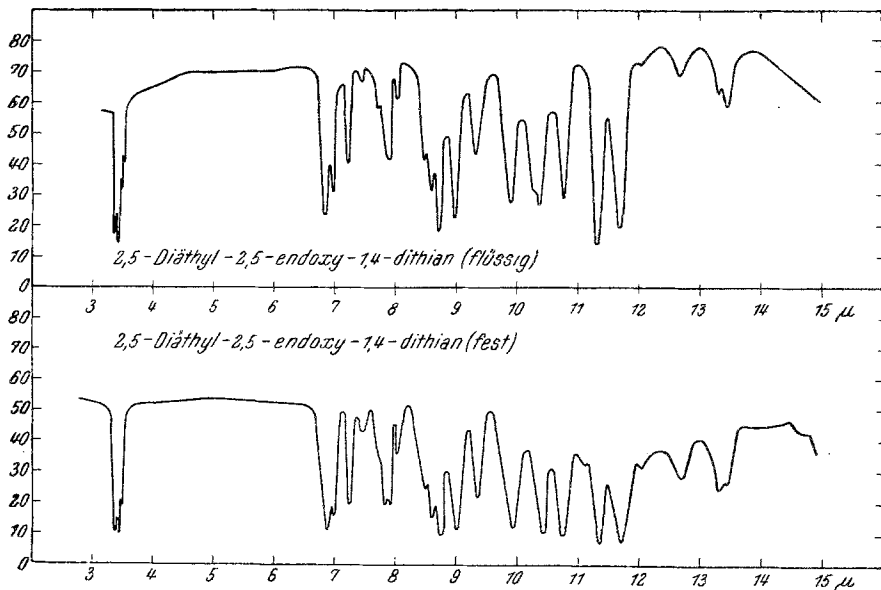
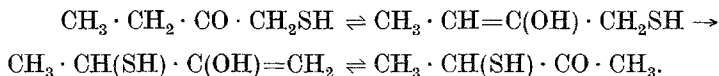


Abb. 1.

Letztere Verbindung reagiert dann wie ein Ketol mit Phenylhydrazinacetat unter Bildung von Diacetyl-phenylosazon.

Die Bildung des 2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithians (I) erfolgt sehr leicht. Es konnte in kristallisierter Form vom Schmp. — 23° erhalten werden. Nach den von uns in der III. Mitteilung⁷ angestellten Betrachtungen über den sterischen Aufbau der Endoxydithiane dürfte die Verbindung einheitlich sein.

Von der Substanz wurden sowohl in fester als auch in flüssiger Form UR-Spektren aufgenommen (Abb. 1) und mit den analogen Spektren des 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithians verglichen. Die Spektren zeigen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit, die jeden Zweifel an der Konstitutionsformel ausschließt.

Auch *B. Groth* hatte in der vorerwähnten Dissertation ein Produkt

⁷ O. Hromatka und R. Haberl, Mh. Chem. 85, 830 (1954).

vom Sdp._{0,3} 54 bis 55° beschrieben, das aus 1-Mercapto-butanon-(2) durch Wasserabspaltung entstand und dem er die Struktur II zuschrieb. Aber bereits *L. Schotte*⁸ hatte auf Grund der Arbeiten von *Hromatka* und *Engel*⁹ die Formel von *Groth* durch die Formel I ersetzt.

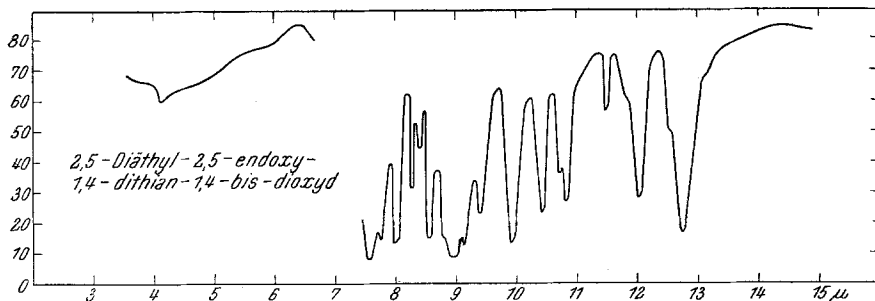
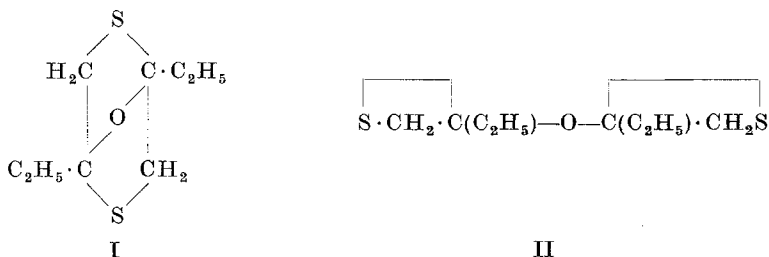


Abb. 2.

Die Oxydation des 2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithians mit Kaliumpermanganat ließ sich in wäßrigem Medium nicht durchführen, gelang aber in Eisessig, den auch *Bacchetti* als Lösungsmittel verwendet hatte. Wir erhielten 2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bisdioxyd vom Schmp. 194°. Die Konstitution dieses Disulfons wurde durch Aufnahme des UR-Spektrums (Abb. 2) erhärtet, das große Ähnlichkeit mit dem in der III. Mitteilung (l. c.) angegebenen Spektrum des 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bisdioxyds aufweist, dessen Struktur *Hromatka* und *Engel* durch Abbau bewiesen hatten.

Experimenteller Teil.

1-Mercapto-butanon-(2).

Zu einer durch Einleiten von H_2S bei 0° in eine Lösung von 15,0 g NaOH in 150 ml Wasser erhaltenen Lösung von Natriumhydrogensulfid wurde unter starkem Rühren und Kühlen auf 0° 30,0 g 1-Chlorbutanon-(2) während

⁸ *L. Schotte*, Ark. Kemi **3**, 397 (1951).

⁹ *O. Hromatka* und *E. Engel*, Mh. Chem. **78**, 38 (1947).

30 Min. zugetropft und weitere 15 Min. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde 3mal mit je 50 ml Äther extrahiert und die mit Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung im Vak. eingedampft. Bei der Destillation des Rückstandes wurde das gewünschte 1-Mercapto-butanon-(2) bei 10 Torr und 49 bis 50° in einer Ausbeute von 10,0 g (68,2% d. Th.) erhalten. Der Rückstand gab Bis-(butanon-2-yl-1)-sulfid, siehe unten.

S-p-Nitrobenzoylverbindung: 2,0 g 1-Mercapto-butanon-(2) in 100 ml Pyridin mit 5,0 g p-Nitrobenzoylchlorid kurz erwärmt, in Wasser aufgenommen, ausgeäthert und der Ätherauszug mit verd. Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, von p-Nitrobenzoesäureanhydrid filtriert, eingedampft und aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp. 87°. Ausbeute 1,5 g (31,5% d. Th.).

Zur Analyse bei 35° und 0,2 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$. Ber. C 52,16, H 4,38, N 5,53, S 12,66.
Gef. C 51,95, 52,12, H 4,12, 4,24, N 5,02, S 12,36, 12,31.

S-p-Nitrobenzoyl-1-mercapto-butanon-(2)-4-phenyl-semicarbazon: 0,4 g S-p-Nitrobenzoylverbindung in 15 ml warmem Alkohol gelöst und mit 0,5 g 4-Phenylsemicarbazid · HCl in 15 ml Wasser versetzt. Gelbe Nadeln aus Essigester umkristallisiert, Schmp. 191°.

Zur Analyse bei 80° und 0,2 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$. Ber. C 55,95, H 4,70, S 8,30.
Gef. C 55,80, 55,88, H 4,62, 4,63, S 8,37, 8,33.

Umsetzung von 1-Mercapto-butanon-(2) mit Phenylhydrazin.

2,0 g 1-Mercapto-butanon-(2) in 20 ml Alkohol mit 10 ml Phenylhydrazin in 20 ml 50%iger Essigsäure 1 Std. am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach einigen Stdn. wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,1 g (22% d. Th.). Aus Essigester hellgelbe Kristalle vom Schmp. 250°. Durch Mischschmp. mit dem Osazon des Diacetyls identifiziert.

Bis-(butanon-2-yl-1)-sulfid.

Der bei der Herstellung von 1-Mercapto-butanon-(2) verbliebene Destillationsrückstand wurde im Kugelrohr bei 0,1 Torr und einer Luftbadtemp. von 80 bis 90° destilliert und aus Benzin (Sdp. 70 bis 90°) umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 63°.

Zur Analyse bei 35° und 0,2 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 55,14, H 8,10, S 18,40.
Gef. C 55,77, 55,71, H 7,95, 8,09, S 18,79, 18,94.

4-Phenylsemicarbazon: 2,0 g Bis-(butanon-2-yl-1)-sulfid in 25 ml Alkohol mit der Lösung von 6,5 g 4-Phenylsemicarbazid · HCl in 25 ml Wasser einige Stdn. stehen lassen. Farblose Kristalle, mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 4,3 g (85% d. Th.). Aus Essigester umkristallisiert, Schmp. 198°.

Zur Analyse bei 80° und 0,2 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}$. Ber. C 59,97, H 6,40, S 7,28.
Gef. C 59,96, 59,95, H 6,37, 6,42, S 7,49, 7,42.

2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithian.

10,0 g l-Mercapto-butanon-(2) 1 Std. am siedenden Wasserbad erhitzt, in wenig Äther aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet und bei 10 Torr destilliert.

1. Fraktion: Sdp. 42 bis 50°, 2,6 g l-Mercapto-butanon-(2).

2. Fraktion: Sdp. 106°, 4,9 g 2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithian (55% d. Th.). Hellgelbes Öl.

Rückstand destilliert bis 200° Ölbadtemp. nicht. Fraktion 2 im doppelten Vol. einer Methanol-Petroläther-Mischung (10 : 1) gelöst und durch Kühlung mit Kohlensäureschnee-Aceton kristallisiert. Zur Entfernung von Lösungsmittelresten wurde die Verbindung im Kugelrohr im Vak. destilliert. Farbloses, campherartig riechendes Öl, Schmp. — 23°.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OS}_2$. Ber. C 50,48, H 7,42, S 33,69.
Gef. C 50,45, 50,54, H 7,39, 7,33, S 33,74, 33,59.

2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bis-dioxyd.

Die Oxydation des 2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithians mit KMnO_4 in Wasser oder Aceton bewährte sich nicht; ebenso wenig die Oxydation mit 25%igem Perhydrol. 4,5 g 2,5-Diäthyl-2,5-endoxy-1,4-dithian in 35 ml Eisessig gelöst und während 75 Min. unter Kühlung mit Leitungswasser mit 10,0 g feinst gepulvertem KMnO_4 versetzt. Nach weiteren 15 Min. Rühren wurde der Eisessig im Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und der Braunstein durch Einleiten von SO_2 gelöst. Farblose Kristalle wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 3,0 g (50% d. Th.). Durch Sublimation im Hochvak. in einem Kugelrohr keine vollständige Reinigung. Aus Alkohol farblose Kristalle, Schmp. 194°.

Zur Analyse bei 80° und 0,2 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}_2$. Ber. C 37,78, H 5,50, S 25,21.
Gef. C 37,96, 37,97, H 5,66, 5,70, S 25,32, 25,44.

Für die Aufnahme und Diskussion der UR-Spektren danken wir den Herren Dr. H. Tschamler, Dr. R. Leutner und F. Grass herzlich.

Sämtliche Analysen wurden von den Herren Dr. H. Wagner und Dr. W. Padowetz im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.