

# Über den Mechanismus der Bildung des 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians.

VII. Mitteilung über  $\alpha$ -Oxomercaptane.

Von  
R. Haberl und F. Grass.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Juni 1955.)

2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian wurde unter Ringöffnung und Bildung von monomerem Acetylmercaptan mittels  $D_2O$  deuteriert. In der wieder cyclisierten Verbindung ist der Wasserstoff der OH-Gruppen durch Deuterium ersetzt. Daraus ergibt sich, daß die Bildung des Ringsystems über eine polarisierte CO-Gruppe des monomeren Acetylmercaptans vor sich geht. Das UR-Spektrum der deuterierten Verbindung zeigt eine Verschiebung der OD-Bande nach längeren Wellen. Wir sehen dies als weiteren Beweis<sup>1</sup> für die Existenz von H- bzw. D-Brücken zwischen O und S an.

Nachdem in einer früheren Arbeit<sup>1</sup> die Struktur des 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians (I) aufgeklärt worden war, schien es uns interessant, den Mechanismus der Bildung dieses Ringsystems zu untersuchen.

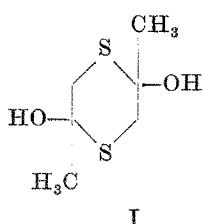
Nach beiden Darstellungsmethoden, sowohl nach *Hromatka* und *Engel*<sup>2</sup> durch Umsetzung von Chloraceton mit Natriumhydrogensulfid in wäbr. Lösung als auch nach *Groth*<sup>3</sup> durch Zersetzung von Thiocarboacetylmercapto-glycolsäure, kann man annehmen, daß als primäres Reaktionsprodukt Acetylmercaptan entsteht, das dann in einer Sekundärreaktion zum cyclischen I dimerisiert wird. Für diese Annahme

<sup>1</sup> R. Haberl, F. Grass, O. Hromatka, K. Brauner und A. Preisinger, Mh. Chem. 86, 551 (1955).

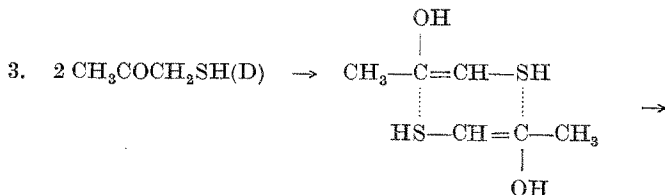
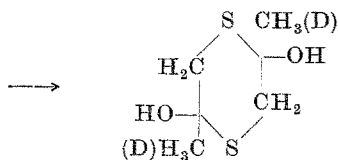
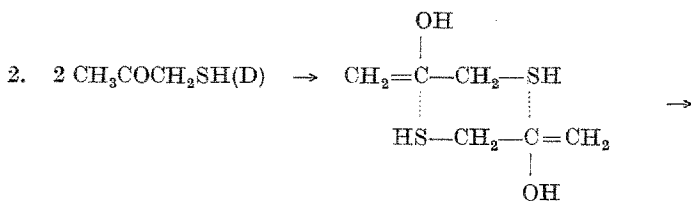
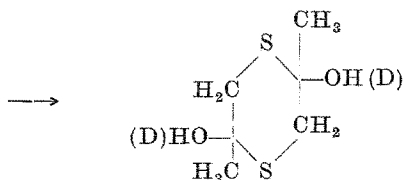
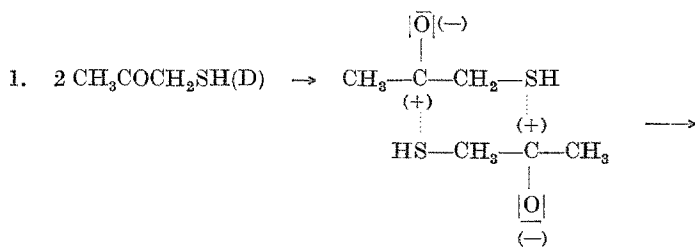
<sup>2</sup> O. Hromatka und E. Engel, Mh. Chem. 78, 29 (1947).

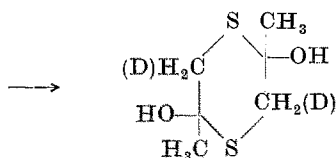
<sup>3</sup> B. Groth, Inauguraldissertation, Kgl. Techn. Hochschule, Stockholm (1926).

spricht, daß I unter Rückbildung von Acetylmercaptan destillierbar ist<sup>1</sup>, welches sich in der Vorlage wieder zu I dimerisiert, und weiters, daß in polaren Lösungsmitteln, wie Pyridin<sup>1</sup>, der Ring teilweise geöffnet wird.



Es war daher zu untersuchen, auf welchem Wege I aus Acetylmercaptan gebildet wird. Dafür gibt es theoretisch verschiedene Erklärungsmöglichkeiten, je nachdem in welcher „aktivierten“ Form Acetylmercaptan vorliegt:





Eine weitere mögliche Form des Acetylmercaptans mit einem Äthylensulfidring (II), wie sie *Groth*<sup>3</sup> in Erwägung gezogen hatte, halten wir nicht für wahrscheinlich, um so mehr, als andere monomere  $\alpha$ -Oxomercaptane, wie z. B. 1-Mercapto-*n*-butanon-(2) im UV nicht die charakteristische Absorptionsbande eines Äthylensulfidringes zeigen, wie sie im Propylensulfid auftritt.

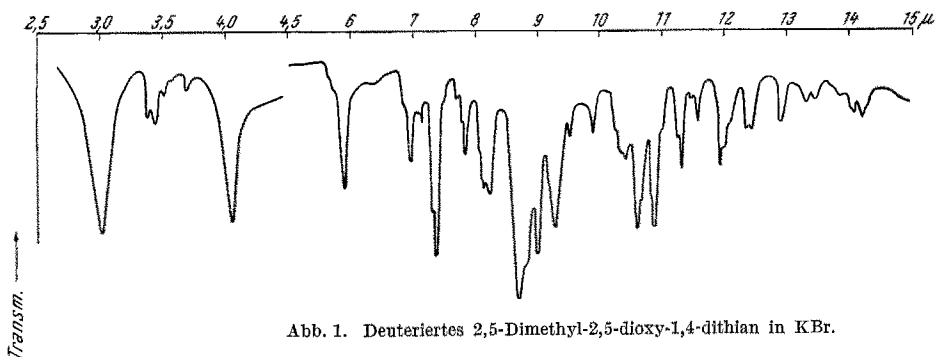
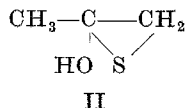


Abb. 1. Deuteriertes 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian in KBr.

Durch Dimerisierung eines in der SH-Gruppe deuterierten Acetylmercaptans erwarteten wir eine Zuordnung zu einem der möglichen Bildungsmechanismen, da je nach Reaktionsweg verschiedene H durch D ersetzt werden sollten. Mechanismus 1 müßte zur Bildung einer OD-Gruppe führen, Mechanismus 2 durch das Keto-Enol-Gleichgewicht im Acetylmercaptan zu CD, CD<sub>2</sub> und CD<sub>3</sub>, und Mechanismus 3 wieder auf Grund von Keto-Enol-Gleichgewichten zu CD und CD<sub>2</sub>. Die UR-Spektroskopie sollte dann klären, ob die Deuterierung am O oder C eingetreten war.

Die Deuterierung läßt sich verhältnismäßig einfach erreichen, da beide isomeren Formen der Verbindung I aus wäbr. Lösung unter Ringöffnung und Bildung von Acetylmercaptan abdestilliert werden können und in der Vorlage die hochschmelzende Verbindung I mit dem Schmp. 136 bis 138° zurückbilden. Daher konnte die Deuterierung auf die Weise durch-

geführt werden, daß I aus 89,75%igem  $D_2O$  abdestilliert wurde, wobei zumindest ein Teil des Austausches nach Art  $SH \rightarrow SD$  vor sich geht.

Von der deuterierten Verbindung I, die wie die nicht deuterierte einen Schmp. 136 bis  $138^\circ$  hatte, wurde das UR-Spektrum in KBr (Abb. 1) aufgenommen. Es zeigt eine starke Bande bei  $4,04 \mu$ , die wir einer durch D-Brücken assoziierten OD-Bande zuordnen. In  $CCl_4$  (Abb. 2) ist diese Bande nach  $3,93 \mu$  verschoben. Die im Spektrum des Feststoffes gleichzeitig vorhandene OH-Bande bei  $3,00 \mu$  wird damit erklärt, daß aus rein kinetischen Gründen der Austausch  $H \rightarrow D$  nicht vollkommen sein kann, da bei der Deuterierung nur 89,75%iges  $D_2O$  eingesetzt wurde, und daher im Ring die Gruppierungen 2 OD, OD und OH, und 2 OH vorliegen. Daraus erklären sich auch die zahlreichen neuen Banden im Gerüstteil des Spektrums, die auf eine Veränderung der Symmetrie des Moleküls zurückgeführt werden. Im Spektrum befinden sich jedoch keine neuen Banden, die C—D-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

Das Vorhandensein der starken OD-Bande und das Fehlen von Banden der C—D-Valenzschwingung im Spektrum der deuterierten Verbindung deutet darauf hin, daß die Bildung des Ringsystems nach Mechanismus 1 vor sich geht. Weiters wird das Vorhandensein einer Keto-Enol-Tautomerie im Acetylmercaptan ausgeschlossen.

Die Verschiebung der OD-Bande der deuterierten Verbindung in Gebiete größerer Wellenlänge scheint uns eine neue Stütze unserer letzten Arbeit<sup>1</sup> zu sein, in der wir zeigen konnten, daß im 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian H-Brücken zwischen OH und S verschiedener Moleküle existieren.

### Experimenteller Teil.

*Gehaltsbestimmung des  $D_2O$ :* Der Gehalt an  $D_2O$  des uns zur Verfügung stehenden schweren Wassers wurde nach *E. W. Washburn*, *E. R. Smith* und *M. Frandsen*<sup>4</sup> bestimmt und betrug 89,75%  $D_2O$ .

#### *Deuterierung von 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithian.*

Apparatur: 50-ml-Zweihalsrundkolben, bei dem am weiteren Kolbenhals ein Tropfenfänger mit 20 cm langem absteigendem Kühlrohr angesetzt war. Als Auffanggefäß diente eine eisgekühlte 10-ml-Absaugeprouvette, in deren Hals das Kühlrohr mit Hilfe eines Gummistopfens luftdicht eingeführt war. Der Absaugansatz der Eprouvette wurde mit einem  $CaCl_2$ -Rohr versehen.

Durch den zweiten Hals des Kolbens, der durch einen Schliffstopfen verschließbar war, wurden zuerst 0,5 g I und dann 5 ml 89,75%iges  $D_2O$  eingefüllt und langsam erwärmt. Bei ungefähr  $80^\circ$  löste sich I vollkommen im  $D_2O$ , und bei etwas höherer Temp. destillierte zuerst eine farblose Flüssig-

<sup>4</sup> *E. W. Washburn*, *E. R. Smith* und *M. Frandsen*, Bur. Stand. J. Res. **11**, 458 (1933).

keit ab, die in der Vorlage zu farblosen Kristallen erstarrte. Die Destillation wurde abgebrochen, nachdem ungefähr 3 ml  $D_2O$  abdestilliert worden waren. Die Kristalle wurden auf einer kleinen Nutsche abgesaugt, mit 1 ml obigem  $D_2O$  gewaschen und im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Rohausbeute: 0,4 g. Es wurde 2mal aus wenig absol. Benzol umkristallisiert. Schmp. 136 bis 138°.

*UR-Spektren:* Die UR-Spektren wurden analog der vorhergegangenen Arbeit<sup>1</sup> aufgenommen.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* danken wir für die Unterstützung der Arbeit, insbesondere für die Überlassung des schweren Wassers.

Herrn Prof. Dr. *O. Hromatka*, in dessen Abteilung die Arbeit durchgeführt wurde, danken wir für die Förderung der Untersuchungen.