

Zur Kenntnis der Konstitution des Einwirkungsproduktes von Ammoniak auf Mercapto-acetaldehyd

Von

M. Thiel*, **F. Asinger****, **K. Schmiedel***** und **H. Petschik**

Institute für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und der Technischen Hochschule Dresden

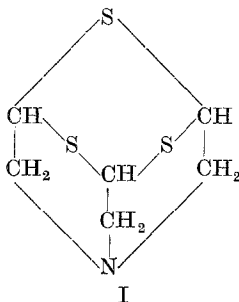
und

R. Haberl und **O. Hromatka**

I. Chemisches Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 4. April 1960)

Bei der Einwirkung von Ammoniumdithiocarbamat auf Chloracetaldehyd zum Zwecke der Herstellung von 2-Mercapto-thiazol erhielten *Craig* und Mitarbeiter¹ mit etwa 8proz. Ausbeute, berechnet auf Chloracetaldehyd, als Nebenprodukt eine Verbindung der Summenformel $C_6H_9NS_3$ vom Schmp. 147—148°, der sie die Struktur eines 5-Aza-2,8,10-trithiaadamantans („Trithiomorpholin“) zuschrieben (I):



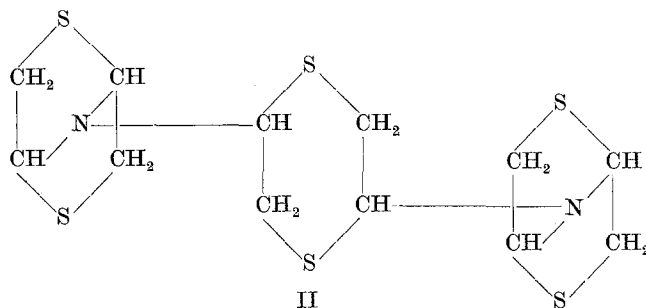
* Neue Anschrift: F. C. Boehringer u. Soehne, Mannheim-Waldhof.

** Neue Anschrift: T. H. Aachen, Institut für Chemische Technologie, Alte Maastrichter Straße 2.

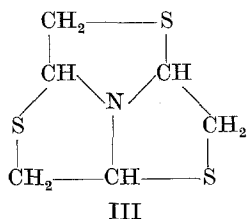
*** Neue Anschrift: Knapsack-Griesheim AG., Knapsack b. Köln.

¹ *D. Craig, J. J. Shipman, A. Hawthorne* und *R. Fowler*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1283 (1955).

Wenig später berichteten *Haberl* und *Hromatka*², daß man bei der Umsetzung von Mercapto-acetaldehyd mit Ammoniumchlorid in acetat-gepufferter, wäßrig-alkohol. Lösung mit fast 90proz. Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 143,5—144° erhält, der sie auf Grund der Molegewichtsbestimmung nach *Rast* in Campher die Bruttoformel $C_{12}H_{18}N_2S_6$ und deshalb die Konstitution eines 2,5-Di-(N-2,5-endimino-1,4-dithianyl)-1,4-dithians (II) zuordneten.



Etwas später fanden *Thiel*, *Asinger* und *Schmiedel*³, daß beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine Lösung von Mercaptoacetaldehyd in Dimethylformamid mit etwa 36proz. Ausbeute eine in Nadeln kristallisierte Verbindung der Summenformel $C_6H_9NS_3$ vom Schmp. 144° gebildet wird, der sie auf Grund der Molegewichtsbestimmung in Phenol, des IR-Spektrums und des Ergebnisses der hydrierenden Desulfurierung mittels *Raney-Ni* nach *Mozingo*⁴ die Struktur eines 1,4,7-Trithia-2,5,8-endaza-cyclononans (III) zuerkennen:



Eine spätere Untersuchung zeigte, daß die drei eben erwähnten Verbindungen identisch sind, was sich u. a. durch depressionslose Mischschmelzpunkte, gleiche Molegewichte, übereinstimmende IR-Spektren und gleiche Derivate (Jodmethylate, Hydrochloride, Hydrobromide) zu erkennen gab. So zeigten die zwischen dem Halleschen und dem Wiener

² *R. Haberl* und *O. Hromatka*, *Mh. Chem.* **88**, 998 (1957).

³ *M. Thiel*, *F. Asinger* und *K. Schmiedel*, *Ann. Chem.* **611**, 121 (1958).

⁴ *R. Mozingo*, *D. E. Wolf*, *S. A. Harris* und *K. Folkers*, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1013 (1943).

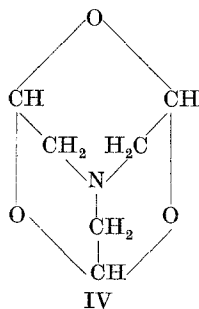
Arbeitskreis ausgetauschten Substanzmuster keinerlei Unterschiede bei der ursprünglich in Halle angewendeten Molgewichtsbestimmung in Phenol und lieferten dabei eindeutig die Werte für die Verbindung $C_6H_9NS_3$.

Die Nachprüfung der Molgewichtsbestimmung in Campher gab dagegen höhere, stark schwankende Werte, z. B. wurden in Halle an Substanzeinwaagen von 15—50 mg folgende Molgewichte gefunden: 374, 187, 415, 320, 139, 381. Diese Schwankungen sind weit höher, als dies bei der *Rastschen* Methode üblich ist, ferner färbten sich die Proben braun. Als weitere Lösungsmittel für die Bestimmung nach *Rast* wurden Tetrahydro- α -dicyclo-pentadien-on-(3)⁵ und cis-Endoäthylen-3,6-hexahydro-phthalan-(1,2)⁶ herangezogen, die ebenfalls Werte gaben, die eher der doppelten Molekülgröße entsprachen. Die Ebullioskopie nach *Swietoslowski* in Pyridin als Lösungsmittel gab unter Braunfärbung mit einem Molgewicht von 334 weniger befriedigende Resultate. Die kryoskopische Bestimmung in Tetrachlorkohlenstoff ergab wiederum mit 179 und 180 Werte, die eindeutig auf die Formel $C_6H_9NS_3$ hinwiesen. Die Diskrepanzen bei der Molgewichtsbestimmung bedürfen noch der Aufklärung.

Damit scheidet die Strukturformel II von *Haberl* und *Hromatka* aus, die auch angesichts der Sublimierbarkeit und Destillierbarkeit der Verbindung ungeeignet erscheint. Es ist nun die Frage, ob Struktur I oder III für die Substanz vom Schmp. 144° zutrifft.

Bei der hydrierenden Desulfurierung der Verbindung mit *Raney-Ni* entsteht Triäthylamin^{2, 3}. Da jedoch, wie aus den Formelbildern ersichtlich, alle vorgeschlagenen Strukturen hierbei Triäthylamin liefern müßten, läßt diese Feststellung keinen bestimmten Schluß auf die Richtigkeit einer der Strukturen zu. Wir haben daher versucht, eine Verbindung aufzubauen, die sicher die Struktur I hat, denn der Schmelzpunkt von 144° (146 — 147°) ist für diese Struktur auffallend niedrig.

Die Synthese des Sauerstoffanalogons IV gelang bereits 1908 *Wolff* und *Marburg*⁷ durch Erhitzen von Triacetalyl-amin mit konz. Salzsäure.



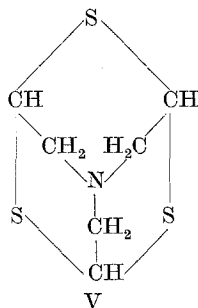
⁵ *J. Pirsch*, Mh. Chem. **85**, 162 (1954).

⁶ *J. Pirsch*, Mh. Chem. **88**, 578 (1957).

⁷ *L. Wolff* und *R. Marburg*, Ann. Chem. **363**, 184 (1908).

Sie nannten ihre Verbindung der Summenformel $C_6H_9NO_3$ Trimorpholin und wiesen bereits darauf hin, daß sie urotropinartige Struktur besitzt.

Wir erhielten die Verbindung der Konstitutionsformel I durch sinn-gemäße Übertragung dieser Methode auf dem Wege der Umsetzung von Triacetylamin mit flüssigem H_2S in Gegenwart von überschüssiger Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr bei $30-40^\circ$. Sie sublimiert oberhalb 100° , schmilzt aber im zugeschmolzenen Röhrchen nicht, sondern beginnt sich bei ca. 285° zu zersetzen. Auch ihr Hydrochlorid, Hydrobromid und Jodmethylat schmelzen nicht, sondern zersetzen sich bei hohen Temperaturen. Um die Verbindung dennoch durch eine Schmelzpunktsbestimmung identifizieren zu können, wurde der Misch-Schmelzpunkt mit Dicyandiamid zu $192-195^\circ$ bestimmt⁸. Die von *Craig* angegebene Strukturformel hat daher keine Berechtigung. Die Formelschreibweise und Benennung, die *Craig* und Mitarbeiter¹ für Formel I verwendeten, stimmen überdies nicht mit den Vorschriften überein, die *Stetter*⁹ für Adamantane angibt, obwohl sie sich ausdrücklich auf *Stetters* Artikel bezogen. Da die Verbindung I in der vorliegenden Arbeit erstmalig beschrieben wird, schlagen wir in voller Übereinstimmung mit *Stetter* die Benennung 1-Aza-4,6,10-trithia-adamantan und die Formelschreibweise V vor, die auch die hohe Symmetrie des Stoffes besser zum Ausdruck bringt:



Für die Verbindung $C_6H_9NS_3$ vom Schmp. 144° ist daher nur die Struktur III diskutabel. Für diese von *Thiel*, *Asinger* und *Schmiedel*³ vorgeschlagene Strukturformel sprechen der von diesem Autoren vorgeschlagene Bildungsmechanismus und die physikalischen Eigenschaften des Stoffes, sowie der symmetrische Molekülbau, der in einem sehr einfachen IR-Spektrum zum Ausdruck kommt, das auch keine NH- oder SH-Banden zeigt.

Diese Strukturformel wurde ferner durch eine von *Haberl* und *Hromatka* veranlaßte röntgen-spektroskopische Untersuchung bewiesen, die

⁸ L. und A. Kofler und M. Brandstätter, Thermo-Mikro-Methoden, Verlag Chemie, Weinheim 1954, 60 und 544.

⁹ H. Stetter, Angew. Chem. **66**, 218 (1954).

am Mineralogischen Institut der Universität Wien durchgeführt wurde und unter den Autorennamen *F. Hofer* und *A. Preisinger* in der Zeitschrift für Kristallographie veröffentlicht werden wird.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen I (bzw. V), II und III wurden nach den jeweiligen Literaturangaben^{1, 2, 3} hergestellt und zeigen folgende Schmelzpunkte am Mikroheiztisch nach *Kofler*:

I 143,5—144°; II 144—144,3°; III 144—144,5°.

Die Misch-Schmelzpunkte aller drei Verbindungen untereinander lagen bei 144—144,3°.

Für die Molgewichtsbestimmung ergaben sich in Phenol kyroskopisch folgende Werte:

I 193; II 189; III 187; aus $C_6H_9NS_3$ berechnet: 191,34.

Die Jodmethylate bzw. Hydrochloride schmelzen bei folgenden Temperaturen:

	Jodmethylat	Hydrochlorid
I	210° (Zers.)	223—225°
II	210° (Zers.)	223°
III	210—215° (Zers.)	222°

Triacetalylamin

800 ccm (1175 g, 6,9 Mol) Bromacetaldehyd-dimethylacetal¹⁰ vom Sdp.₁₀ 39—40°, 20 g KJ, 20 ccm Methanol und 5 ccm 15proz. wäßriges NH_3 wurden in einen V2A-Autoklaven von 1,7 l Inhalt gebracht, 350 ccm flüssiges NH_3 aufgedrückt und 20 Stdn. bei 70° gerührt.

Die braune Reaktionsflüssigkeit wurde mit 10proz. und hernach mit 50proz. NaOH versetzt, wobei NH_3 entwickelt und die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden wurde. Die obere Schicht wurde mit Ätznatron getrocknet und destilliert.

Nach einer aus 462 g bestehenden Fraktion, die bis Sdp._{10,5} 150° abgenommen wurde, konnten 78 g (12% d. Th.) Triacetalylamin vom Sdp._{10,5} 150—151° erhalten werden.

Aminzahl ber.: 7,1; gef.: 7,05.

1-Aza-4,6,10-trithia-adamantan

In ein mit 5 g (0,018 Mol) Triacetalylamin versetztes Bombenrohr wurde bei — 75° soviel H_2S eingeleitet, bis sich etwa 15 ccm Flüssigkeit gebildet hatten. Hierauf wurde bei der gleichen Temp. soviel HBr (aus Tetralin und Brom entwickelt) kondensiert, bis das Volumen auf insgesamt 40 ccm angewachsen war. Der HBr-Überschuß ist notwendig, da bevorzugt Ammoniumsalzbildung eintritt und das freiwerdende Methanol verestert wird. Dann wurde das zugeschmolzene Rohr 48 Stdn. auf etwa 30—35° erwärmt. Nach dieser Zeit wurde das Rohr abermals auf — 75° abgekühlt, geöffnet und auf Raumtemp. angewärmt, wobei der überschüssige Schwefel- und Bromwasserstoff entwich.

Der Rückstand wurde in 10proz. NaOH gegeben, die ausgefällte Base abgesaugt und aus n-Propanol umkristallisiert. Ausb. 2,8 g (81% d. Th.) I bzw.

¹⁰ Hergestellt nach Org. Synth., Coll. Vol. III p. 123 unter Verwendung von Methanol statt Äthanol.

V in Form gelblicher Kristalle, die oberhalb 100° sublimieren und im zugeschmolzenen Röhrchen sich ab 285° allmählich zu zersetzen beginnen.

Misch-Schmelzpunkt mit Dicyandiamid $192\text{--}195^{\circ}$.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NS}_3$ (191,34). Ber. C 37,66, H 4,74, N 7,32, S 50,28.

Gef. C 37,57, H 4,82, N 7,47, S 49,85.

Molgewicht (kryoskopisch in Phenol) gef.: 160.

Arbeitet man beim Ansetzen nicht völlig wasserfrei, so erhält man Stoffe, die geringeren Schwefelgehalt haben und dafür Sauerstoff enthalten, sich aber äußerlich nicht von der Trithia-Verbindung unterscheiden. Offenbar ist das Verhältnis O:S kontinuierlich variabel.

Das *Jodmethylat* wurde durch Versetzen der absol.-alkohol. Lösung des Aza-trithia-adamantans I bzw. V mit überschüssigem Methyljodid in Form farbloser, quadratischer Kriställchen erhalten, die auch bei 420° noch nicht geschmolzen waren. Misch-Schmelzpunkt mit Dicyandiamid $199,5\text{--}200,5^{\circ}$.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NS}_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ (333,29). Ber. N 4,21, S 28,86, J 38,08.

Gef. N 4,18, S 28,93, J 38,01, 37,80.

Das *Hydrochlorid* fällt sofort als farbloses Kristallpulver beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung der Base aus. Es ist bei 430° noch nicht geschmolzen, beginnt sich aber ab 280° langsam zu zersetzen.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NS}_3 \cdot \text{HCl}$ (227,81). Ber.: N 6,15, Cl 15,57. Gef.: N 6,08, Cl 15,33.

Das auf gleiche Weise erhaltene *Hydrobromid* verfärbt sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen ab 280° , ohne zu schmelzen.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NS}_3 \cdot \text{HBr}$ (272,26). Ber.: C 26,47, H 3,70, N 5,14, Br 29,35.

Gef.: C 26,35, H 3,82, N 5,13, Br 30,35.

Das *Pikrat* dieser Base kristallisiert in dünnen gelben Nadeln (aus Alkohol), die ebenfalls unschmelzbar sind.