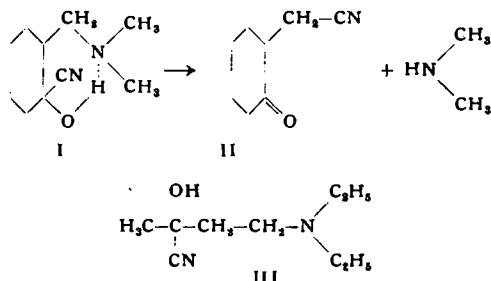


entstehen aus ihnen auf diese Weise im günstigsten Fall nur sehr geringe Mengen entsprechender γ -Ketonitrile; dagegen erhielten wir diese in guter Ausbeute durch einfaches Erhitzen der festen oder flüssigen Cyanhydrine.

Für diese Reaktion eignen sich Cyanhydrin-Mannichbasen mit verschiedenen Amin-Komponenten wie Dimethylamin, Diethylamin und Piperidin. Die bei der Zersetzung freiwerdenden Amine können fast quantitativ zurückgewonnen werden.

Beispiele:

1.) Das bisher noch nicht beschriebene Cyclohexanon-(2)-acetonitril-(1) II ($K_{p,1,140}^{\text{min}} 140^{\circ}\text{C}$) erhält man in 70–80 % Ausbeute, wenn die Mannichbase I oder auch die entspr. Piperidin-Mannichbase 2 h auf 150°C erhitzt wird.



2.) Das aus wasserfreier Blausäure und Methyl-vinyl-keton zu erhaltende γ -Keto-valeronitril¹¹⁾ läßt sich auch aus dem Cyanhydrin der Aceton-Mannichbase III durch 90 min langes Erwärmen auf 120°C in 65–70 proz. Ausbeute darstellen.

Die thermische Spaltung von Cyanhydrinen wird nach verschiedenen Richtungen hin untersucht, worüber an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll.

Eingeg. am 7. Mai 1955 [Z 199]

Cyclische Disulfide I

2,3-Dithia-tetralin und 1,2-Dithia-hydrinden

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS
und Dipl.-Chem. KARL HÄGELE*)

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Bereits 1947¹⁾ wiesen wir darauf hin, daß die große Bildungstendenz und Stabilität der Trithione (I) mit einer Disulfid-Gruppe im 5-gliedrigen Ring in auffallendem Gegensatz steht zu der Schwierigkeit, das gesättigte 1,2-Dithia-cyclopentan (II) durch Ringschluß monomer zu gewinnen.²⁾ Affleck und Dougherty³⁾ sowie Calvin und seinen Mitarbeitern⁴⁾ gelang zwar dessen Darstellung, jedoch nur in Lösung; beim Eindampfen polymerisiert es. Das homologe 6-gliedrige 1,2-Dithia-cyclohexan verhält sich, allerdings abgeschwächt, ähnlich. Offensichtlich ist in dem mesomeriefähigen, „aromatischen“⁵⁾ I ebene Anordnung der Grup-

C C
pierung $\text{S}-\text{S}$ begünstigt, während in dem gesättigten II die von Fehér⁶⁾ wohl erstmalig vermutete nichtebene Bindungsanordnung an der Disulfid-Gruppe in Ringen mit 5 und 6 Gliedern eine Spannung vorursacht.

Damit hat sich um die biochemisch interessante Disulfid-Gruppe ein ganzer Komplex von stereochemischen und elektronentheoretischen Fragen eröffnet. Uns interessierten zunächst Zwischenlieder zwischen I und II, z. B. an Benzol ankondensierte, einfache cyclische Disulfide. V und VI, die bisher – offensichtlich wegen der Schwierigkeit, den Ringschluß zum Monomeren zu erzielen – noch nicht beschrieben waren, erhielten wir wie folgt: Das o-Mercapto-benzyl-mercaptopan (IV) ist synthetisch schwer zugänglich, ließ sich jedoch fast quantitativ gewinnen durch Reduktion des aus Dithiosalicylsäure und P_4S_{10} leicht zugänglichen⁷⁾ „Benzotrichions“ (III) mit Lithiumalanat in Benzol-Äther. Es siedet bei $125\text{--}126^{\circ}\text{C}$ (12 mm) und ist charakterisierbar durch das Di-p-nitrobenzoat (aus Essigester $\text{Fp } 177\text{--}178^{\circ}\text{C}$; $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$: ber. C 55,50 %, H 3,11 %, gef. C 55,7 %, H 3,4 %), das cyclische Mercaptal mit Benzaldehyd ($\text{Fp } 113\text{--}114^{\circ}\text{C}$ aus Benzol-Petroläther), sowie das cyclische Mercaptol mit Aceton (flüssig,

¹⁾ DRP. 691621 v. 29. 9. 1935/1. 6. 1940 I.G.-Farbenind. A.G.

²⁾ Aus der Diplomarbeit K. Hägele, Freiburg 1953.

³⁾ B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1947].

⁴⁾ W. Autenrieth u. K. Wolf, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1368 [1899].

⁵⁾ J. G. Affleck u. G. Dougherty, J. org. Chemistry 15, 865 [1950].

⁶⁾ M. Calvin u. P. Massini, Experientia 8, 445 [1952]; J. A. Barltrop, P. M. Hayes u. M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 76, 4348 [1954].

⁷⁾ A. Lüttringhaus, diese Ztschr. 59, 244 [1947].

⁸⁾ F. Fehér, Z. Elektrochem. 47, 844 [1941].

⁹⁾ F. S. Fowkes u. E. W. Mc Clelland, J. chem. Soc. [London] 1941, 187.

$\text{Kp}_{1,2} 140\text{--}141^{\circ}\text{C}$), das durch Permanganat und Essigsäure in ein Disulfon vom $\text{Fp } 145\text{--}146^{\circ}\text{C}$ übergeführt wird ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$: ber. C 46,13 %, H 4,65 %, S 24,61 %, gef. C 46,81 %, H 5,15 % S, 24,52 %).

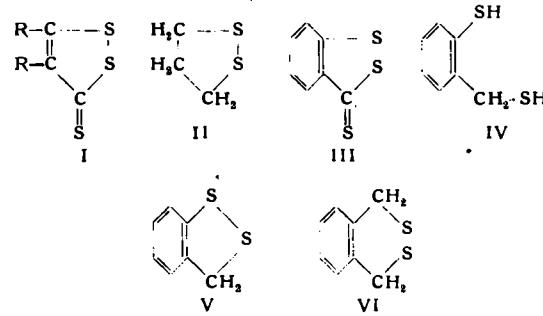
Während Dehydrierungsversuche von IV zu V in alkalischer Lösung mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ und in neutraler Lösung mit Jod oder Eisen(III)-chlorid feste Körper höheren Molekulargewichtes vom Erweichungskontinuum etwa $135\text{--}145^{\circ}\text{C}$ liefern, führte die Dehydrierung durch langsames Zufüßenlassen einer 2-proz. Lösung von IV in Eisessig und Methanol zu einer 7,5-proz. Lösung von FeCl_3 im gleichen Lösungsmittel unter Rührung bei $+10^{\circ}\text{C}$, Verdünnen mit Wasser, Ausschütteln mit Leichtbenzin (dieses löst fast nur das Monomere) und Vakuumdestillation zum monomeren Disulfid V in 40-proz. Ausbeute (orangegelbes Öl, $\text{Kp}_{1,2} 130$ bis 133°C). Die Substanz war gerade noch destillierbar, aber, besonders unter dem Einfluß von Licht, Säure, Alkali und Luft, wurde sie rasch harzig und dann fest, polymerisierte also. Die sofort nach der Destillation vorgenommene kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bewies, wie der Siedepunkt, die monomere Natur, ($\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_2$: ber. C 54,51 %, H 3,92 %, S 41,57 %, M.-G. 154; gef. C 54,27 %, H 4,15 %, S 40,38 % M.-G. 171,7).

Der an Benzol ankondensierte 5-gliedrige Disulfid-Ring erweist sich also, obgleich die Disulfid-Gruppe wenigstens einseitig mit dem π -Elektronensystem des Benzolrings direkt verbunden ist, als fast ebenso labil wie das aliphatische Disulfid II. Immerhin ist V lösungsmittelfrei isolierbar und destillierbar.

Das 6-gliedrige Disulfid-System VI ließ sich in haltbarer, wohldefinierter Form gewinnen durch Dehydrierung des schon lange bekannten o-Xylyl-dimercaptans, das am vorteilhaftesten aus dem Dibromid nach der Arndtschen Iso-thioharnstoff-Methode zugänglich ist. Auch hier ist besonders vorteilhaft die Dehydrierung mit FeCl_3 in Eisessig und Methanol (im mäßig verd. System bei $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$, Stehen über Nacht und Ausfällen mit viel Wasser). Die Ausbeuten lagen zwischen 80 und 84 %. Sublimation bei 50°C und 0,1 mm oder bei 100°C und 14 mm und Umkristallisieren aus Benzol, Aceton oder Eisessig ergab lange farblose Nadeln vom $\text{Fp } 80^{\circ}\text{C}$. Der Geruch ist – entsprechend der Isosterie – ausgesprochen Naphthalin-ähnlich. ($\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_2$: ber. C 57,1 %, H 4,79 %, S 38,11 %, M.-G. = 168,3; gef. C 57,35 %, H 4,7 %, S 37,8 %, M.-G. = 171; 169,3 (in Campher)).

Reduktion mit Zink lieferte das Dimercapton zurück. Mittels H_2O_2 in Eisessig oder ätherischer Phthalopersäure nach Böhme entstand (mit 1 Äqu.) das Monosulfoxid vom $\text{Fp } 143^{\circ}\text{C}$ (aus Benzol; $\text{C}_8\text{H}_8\text{OS}_2$: ber. C 52,14 %, H 4,38 %, S 34,8 %, O 8,68 %; gef. C 52,28 %, H 4,63 %, S 35,0 %, O 8,4 %), mit 3 Äqu. aktivem Sauerstoff aus Benzopersäure in Chloroform ein Sulfid-Sulfon vom $\text{Fp } 108^{\circ}\text{C}$ (aus Wasser). ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$: ber. C 47,98 %, H 4,03 %, S 32,02 %, O 15,98 %; gef. C 48,25 %, H 4,28 %, S 31,9 %, O 16,0 %).

Der Vergleich des Absorptionsspektrums mit dem von authentischem Dibenzylsulfid-sulfon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, und mit dem Dipheuyl-disulfid-dioxido macht wahrscheinlich, daß ein Sulfid-sulfon und kein Disulfoxid vorliegt.



Für den Wirkungs-Chemismus der Thiootsäure („lipoic acid“), die den gespannten energiereichen Ring von II enthält, nimmt Calvin⁴⁾ an, daß der Energiegewinn bei der Sprengung der Disulfid-Gruppe ausreicht, um Brenztraubensäure in aktives S-Acetyl und $-\text{S}-\text{COOH}$ (d. h. nach Decarboxylierung in CO_2) zu spalten. Es erscheint deshalb erwähnenswert, daß das recht beständige VI (in Propylenglykol-Chloroform oder Alkohol-Chloroform) in Gegenwart von Brenztraubensäure (auch in diffusem Licht) rasch polymerisiert; schwächer wirken Diacetyl, Benzil, Phenylglyoxylsäure, α -Ketoglutarsäure. Keine Wirkung zeigen Acetondicarbonsäure, Lävulinsäure, Acetessigester, Benzoin, Gluconsäure, Milchsäure, Citronensäure, Essigsäure.

Dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung des Institutes, der BASF (Prof. Dr. Reppe) und den Farbenfabriken Bayer (Prof. Dr. Dr. Bayer) für Bereitstellung von Substanzen.

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 179]