

63. Bruno Böttcher: Über Trithione, III. Mitteilung*).

[Aus dem Privatlaboratorium von B. Böttcher, Kronach.]

(Eingegangen am 17. April 1948.)

Durch Behandlung der Trithione mit Quecksilberacetat konnte der Thiooxoschwefel in dem schwefelhaltigen Heterocyclus durch Sauerstoff ersetzt werden. Es entstanden die von Baumann und Fromm beschriebenen Disulfide. Diese Umwandlung bekräftigt die s.Zt. festgelegte Konstitution der Trithione.

F. Biedebach hat im Verlauf seiner Arbeiten über das Lupeol¹⁾ das von ihm dargestellte und von ihm als „Trithiolupeol“ bezeichnete geschwefelte Produkt in Form seines Benzoats mit Quecksilberacetat behandelt und festgestellt, daß durch die Einwirkung von Quecksilberacetat ein Schwefelatom aus dem „Trithiolupeolbenzoat“ herausgelöst und durch Sauerstoff ersetzt wird. Da er sich über die Konstitution dieses geschwefelten Produkts noch nicht im klaren war, hat er in seiner Veröffentlichung auch keine Stellung dazu genommen, welches der drei Schwefelatome aus der Schwefelverbindung entfernt wurde.

Da es sich aber bei dem „Trithiolupeol“ zweifelsohne um ein echtes Trithion handelt*), habe ich festzustellen versucht, ob auch die von mir gefundenen Trithione diese Reaktion geben, und weiter, da über die Konstitution der von mir beschriebenen Trithione eine einigermaßen begründete Auffassung besteht*), welches der drei Schwefelatome der Trithione im Trithionring bei der Einwirkung von Quecksilberacetat durch Sauerstoff ersetzt wird.

Wenn z. B. bei dem Trithion aus *p*-Methoxy-propenylbenzol (Anethol) gemäß der Konstitution I



der Thiooxoschwefel durch Sauerstoff ersetzt würde, müßte das bereits bekannte Disulfid II entstehen, das auf Grund der Arbeiten von F. Baumann und F. Fromm²⁾ von H. B. König³⁾ aus *p*-Methoxy-zimtsäureäthylester erhalten wird. Nach derselben Überlegung müßte aus dem Trithion des Allyl- bzw. Propenylbenzols (III) das bekannte Disulfid der Zimtsäure (IV) entstehen.

Die Versuche ergaben, daß aus dem Trithion des *p*-Methoxy-propenylbenzols das Disulfid der *p*-Methoxy-zimtsäure und aus dem Trithion des Allyl- bzw. Propenylbenzols das Disulfid der Zimtsäure entsteht. In beiden Fällen ist also der Thiooxoschwefel durch Sauerstoff ersetzt worden.

*) I. Mitteil.: B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, A. 557, 89 [1947]; II. Mitteil.: A. Lüttringhaus, H. B. König u. B. Böttcher, A. 560, 201 [1948].

¹⁾ Arch. Pharmaz. 280, 304 [1942].

²⁾ B. 30, 110 [1897].

³⁾ Diplomarbeit, Greifswald 1944.

Dieses Ergebnis bekräftigt die angenommene Konstitutionsformel der Trithione, da ja auch umgekehrt wiederholt eine Umwandlung der „Baumann- und Frommschen Disulfide“ in ein Trithion gelungen ist*).

Beschreibung der Versuche.

1.) Umsetzung von *p*-Methoxy-propenylbenzol-trithion (Anetholtrithion) mit Quecksilberacetat: 2 g Anetholtrithion wurden in 30 ccm Chloroform gelöst, mit 5 g Quecksilberacetat in 100 ccm Eisessig versetzt und die Lösung bei Zimmertemperatur stehengelassen.

Zu Beginn der Einwirkung war die Lösung tiefdunkelbraun; nach etwa 2 Tagen hatten sich 2.1 g einer gelben Fällung abgeschieden und die Lösung war wesentlich heller geworden. Nach weiteren 14 Tagen (Zimmertemp.) hatte sich eine weitere graugelbe Fällung gebildet.

Als nach dem Abfiltrieren der Fällungen und nach weiterem, dreitägigem Stehenlassen keine Fällung mehr entstanden war, wurde die Reaktionsflüssigkeit mit etwa 30 ccm Chloroform versetzt und zur Entfernung der Essigsäure mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet und das Chloroform verdampft; es hinterblieb ein in rotbraunen Nadeln kristallisierender Rückstand (2.1 g). Aus Essigester gelbbraune Krystalle vom Schmp. 114–117°, deren Misch-Schmelzpunkt mit dem von H.B. König³⁾ hergestellten Disulfid aus *p*-Methoxy-zimtsäureäthylester (II) keine Erniedrigung zeigte.

$C_{10}H_8O_2S_2$ (224.1) Ber. S 28.57 Gef. S 28.65.

2.) Umsetzung von Allyl- bzw. Propenylbenzol-trithion mit Quecksilberacetat: 3 g Allylbenzol-trithion (Schmp. 126–127°) werden in 45 ccm Chloroform gelöst, mit einer Lösung von 7.5 g Quecksilberacetat in 150 ccm Eisessig versetzt und in der Kälte stehengelassen. Die Lösung ist zunächst dunkelbraunrot. Schon nach einigen Stunden tritt in der Kälte eine deutliche Aufhellung der Lösung ein und es entsteht ein gelblichweißer Niederschlag. Nach 2-tägig. Stehen ist die Lösung hellbraun und es hat sich über dem erwähnten gelblichweißen Niederschlag eine rein weiße Fällung abgeschieden. Die Reaktionsflüssigkeit wird nach weiterem 2-tägig. Stehenlassen mit 50 ccm Chloroform versetzt, zur Entfernung der Essigsäure 3mal mit Wasser ausgeschüttelt und die Chloroformlösung mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Chloroforms bleibt ein kristallin. Rückstand von 2.6 g; aus Äthanol weißgelbe Nadeln vom Schmp. 118–119°. Eine Mischprobe mit dem Disulfid aus Zimtsäureäthylester (IV) ergibt keine Schmp.-Erniedrigung. Auch eine Mischprobe mit der nachstehend beschriebenen Verbindung aus Propenylbenzol-trithion zeigt keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_9H_8OS_2$ (194.1) Ber. S 32.99 Gef. S 32.76.

3 g Propenylbenzol-trithion (Schmp. 126–127°) wurden in 45 ccm Chloroform gelöst, mit einer Lösung von 7.5 g Quecksilberacetat in 150 ccm Eisessig versetzt und in der Kälte stehengelassen. Die Lösung ist zunächst dunkelbraunrot. Schon nach einigen Stunden in der Kälte entsteht unter deutlicher Aufhellung der Lösung ein gelblichweißer Niederschlag. Nach 2-tägig. Stehen ist die Lösung hellbraun und es hat sich über der ersterwähnten gelblichweißen Fällung eine rein weiße Fällung abgeschieden. Die Reaktionsflüssigkeit wird nach weiterem 2-tägig. Stehenlassen mit 50 ccm Chloroform versetzt, zur Entfernung der Essigsäure 3mal mit Wasser ausgeschüttelt und die Chloroformlösung mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt ein kristallin. Rückstand von 2.4 g.

Aus Äthanol weißgelbe Nadeln vom Schmp. 117–118°. Eine Mischprobe mit dem Disulfid aus Zimtsäureäthylester ergibt keine Schmp.-Erniedrigung, ebenso wenig eine Mischprobe mit der vorstehend beschriebenen Verbindung aus Allylbenzol-trithion