

University of Groningen

## Eenige 1,3-dimercaptanen en hun cyclische thioacetalen

Tamsma, Arjen Feikes

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1938

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Tamsma, A. F. (1938). *Eenige 1,3-dimercaptanen en hun cyclische thioacetalen*. M. De Waal.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

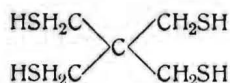
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

*Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.*

## I. INLEIDING.

### 1. DOEL VAN HET ONDERZOEK.

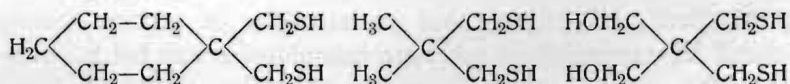
Het tetrathioepentaerythriet, onlangs in dit laboratorium door Evenhuis <sup>1)</sup> gesynthetiseerd en bestudeerd, heeft vier gelijkwaardige mercaptaanfuncties, die alle ten opzichte van elkaar de stand 1,3 innemen.



Het heeft een dergelijke neiging tot vorming van spirocyclische thioacetalen, dat het als reagens kan dienen voor aldehyden en ketonen.

In verband met deze groote activiteit van het tetrathioepentaerythriet was het van belang enkele eenvoudige 1,3-dimercaptanen te onderzoeken, eveneens met twee substituenten op de plaats 2.

De keuze viel op de drie volgende, onderling geheel verschillende dimercaptanen:



De rechtstreeksche bereiding van dergelijke dimercaptanen uit de dibroomverbinding met zuur kaliumsulfide gelukt niet. Zooals Keuning <sup>2)</sup> constateerde, levert deze reactie de cyclische thioaethers.

Men verkrijgt de dimercaptanen door reductie van de cyclische dithioaethers.

In verband hiermede werd de reactie bestudeerd van de bijbehorende 2,2-gesubstitueerde 1,3-dibroompropanen met alkalidisulfiden en -tetrasulfiden.

Het laatste der drie bovengenoemde mercaptanen, het „dithioepentaerythriet”, bezit bovendien twee hydroxylgroepen, die een

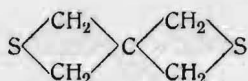
<sup>1)</sup> N. Evenhuis, diss. Groningen 1937.

<sup>2)</sup> K. J. Keuning, diss. Groningen 1934.

cyclisch acetaal kunnen vormen. De isomerieën, die hierbij kunnen optreden, zullen later worden besproken.

## 2. ALGEMEEN OVERZICHT.

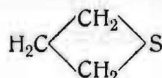
Het eenvoudigste 1,3-dimercaptopropaan krijgt men uit 1,3-dibroompropaan met zuur kaliumsulfide<sup>1)</sup>. Schurink<sup>2)</sup> en Keuning<sup>3)</sup> constateerden echter, dat tetrabroompentaerythriet met zuur kaliumsulfide uitsluitend de cyclische thioaether oplevert, het dithiaspiroheptaan:



Bovendien heeft Keuning 2,2-dimethyl-1,3-dibroompropaan met KSH in reactie gebracht, waarbij evenmin een spoor dimercaptaan werd gevormd. Hieruit bleek, dat twee substituenten aan het middelste koolstofatoom de vorming van een dimercaptaan verhinderen en het ontstaan van een cyclische thioaether bevorderen.

Bij de reactie van 1 mol. tetrabroompentaerythriet met 1 mol.  $\text{K}_2\text{S}$  ontstond niet het bis-broommethyl-thiacyclobutaan; slechts de helft der tetrabroomverbinding reageerde onder vorming van  $\frac{1}{2}$  mol. dithiaspiroheptaan. De thiacyclobutaanring blijkt zich in spirocyclisch verband nog veel gemakkelijker te vormen dan op zichzelf bij aanwezigheid van twee substituenten aan het koolstofatoom 2.

Uit trimethyleenbromide met  $\text{K}_2\text{S}$  ontstaat in kleine opbrengst het thiacyclobutaan:



In hoofdzaak vormt zich een polymeer<sup>4)</sup>.

Bij dit onderzoek werd onder meer nagegaan de reactie van

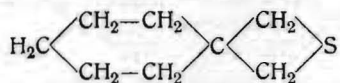
<sup>1)</sup> Autenrieth en Wolff, Ber. **32**, 1369 (1899).

<sup>2)</sup> H. B. J. Schurink, diss. Groningen 1929.

<sup>3)</sup> K. J. Keuning, diss. Groningen 1934.

<sup>4)</sup> Grisjkewitsj-Trochimowsky, J. Russ. **48**, 880 (1916); Am. Chem. Abstr. **1917**, 785; J. Chem. Soc. **112**, 153 (1917); Chem. Zentr. **1923** I, 1542. Bennet-Hock, J. Chem. Soc. **1927**, 2496.

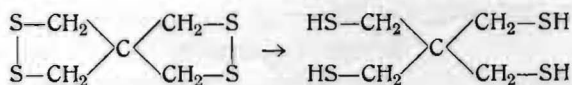
2,2-pentamethyleen-1,3-dibroompropan met alkalisulfide. Dit gaf met  $K_2S$  in goede opbrengst het overeenkomstige thiacyclobutaan:



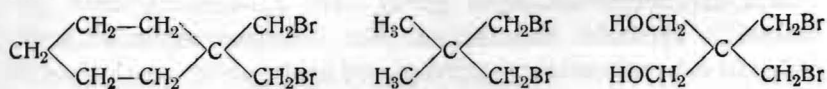
Hieruit blijkt opnieuw, dat de aanwezigheid van substituenten aan het tweede koolstofatoom gunstig is voor het ontstaan van een ring.

2,2-Gesubstitueerde 1,3-dimercaptopropanen kunnen derhalve niet bereid worden uit de dibroomverbindingen met KSH.

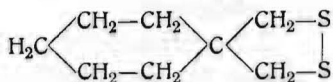
Williams en Gebauer-Fuelnegg<sup>1)</sup> hebben natriummercaptiden verkregen uit de overeenkomstige disulfiden door reductie met natrium in vloeibare ammoniak. Evenhuis heeft deze methode met succes toegepast voor de bereiding van het tetrathiopentaerythriet uit het overeenkomstige cyclische disulfide, het 2,3,7,8-tetrathia-5-spiroonaan:



In dit onderzoek is nagegaan de reactie van alkalidisulfide en -tetrasulfide met 2,2-pentamethyleen-1,3-dibroompropan, 2,2-dimethyl-1,3-dibroompropan en 2,2-dihydroxymethyl-1,3-dibroompropan:



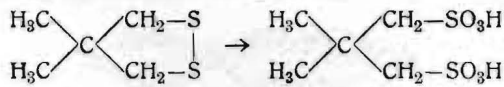
De eerste verbinding gaf met  $\text{Na}_2\text{S}_2$  mengsels van monosulfide, disulfide en onveranderd bromide. Met  $\text{Na}_2\text{S}_4$  ontstond een mengsel van trisulfide en disulfide, waaruit door afsplitsing van zwavel met koper kon worden bereid het zuivere, zeer bestendige disulfide:



Bij de reactie van dimethyldibroompropan met  $K_2S_2$  verkreeg

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. 53 I, 352 (1931).

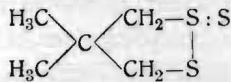
Evenhuis, in onzuivere toestand, het dimethyldithiacyclopentiaan, dat bij oxydatie het disulfozuur gaf:



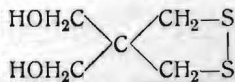
Dit disulfide is zeer onbestendig; bij het zuiveren polymeriseert het.

De reactie van dimethyldibroompropanen werd door mij herhaald met  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , waarbij een mengsel van disulfide en trisulfide ontstond.

De reactie met  $\text{Na}_2\text{S}_4$  gaf een bestendig mengsel van trisulfide en disulfide. Door afsplitsing van zwavel met koper ontstond weer het disulfide, dat snel polymeriseerde. Door destillatie gaf het mengsel zuiver en bestendig trisulfide:



Het dibroompentaerythriet gaf met  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , en nog beter met  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , een bestendig disulfide:



Oxydatie van de disulfiden leidde tot de disulfozuren, reductie tot de dimercaptanen. Het dimethyldimercaptopropanen kon worden verkregen door het ruwe trisulfide direct te reduceeren.

Met carbonylverbindingen gaven deze 1,3-dimercaptanen gemakkelijk cyclische thioacetalen. Het dithiopentaerythriet heeft, nadat de mercaptaanfuncties gereageerd hebben, nog twee hydroxylgroepen over, die een cyclisch acetaal kunnen vormen, zoodat tenslotte een spirocyclisch acetaal-thioacetaal ontstaat.

### 3. GRONDSTOFFEN.

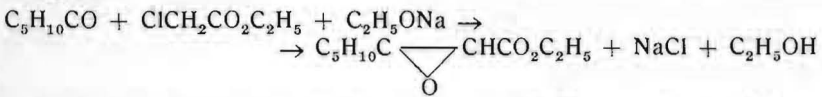
#### *1,1-Bis-broommethyl-cyclohexaan*

(2,2-pentamethyleen-1,3-dibroompropanen).

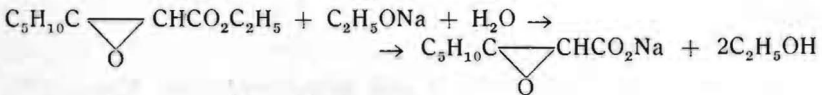
Voor de bereiding diende het voorschrift van Winter<sup>1)</sup>. Eerst worden cyclohexanon en chloorazijnzure aethylester gecondenseerd

<sup>1)</sup> H. J. Winter, diss. Groningen 1937, blz. 18, 19, 21, 22.

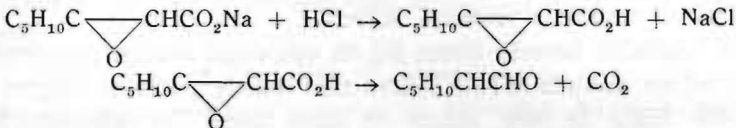
tot  $\beta$ -pentamethyleenglycidezuur ester met behulp van natrium-aethylaat:



De ester wordt met de berekende hoeveelheden natriumaethylaat en water in het natriumzout omgezet:



Bij toevoeging van een ondermaat zoutzuur scheidt zich het vrije glycidezuur af; bij verwarming gaat dit over in hexahydrobenzaldehyde, dat zoo snel mogelijk met stoom wordt gedestilleerd.



De opbrengst is klein door de vorming van polymeren:

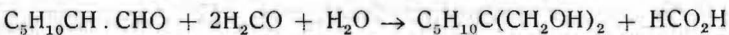
Dimeer, kp. (11 mm) 150—155° 1).

Trimeer, smp. 202° 1) 2).

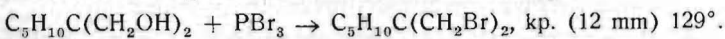
In de stoomkolf verschijnt eerst het olieachtige dimeer, na een tijdje het vaste trimeer.

De beste resultaten verkrijgt men, door op de stoomkolf een druppeltrechter met 2n zoutzuur te plaatsen en gedurende de destillatie het zuur (iets ondermaat) toe te voegen. De opbrengst bedraagt dan 44—45 %.

Vervolgens wordt het hexahydrobenzaldehyde met formaldehyde gecondenseerd onder invloed van kaliumcarbonaat:



Ten slotte wordt het 1,1-dihydroxymethylcyclohexaan met phosphortribromide omgezet in de dibroomverbinding:



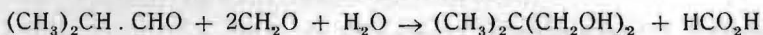
*1,3-Dibroom-2,2-dimethylpropan.*

Men bereidt deze verbinding volgens het voorschrift van

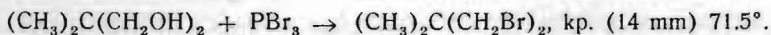
1) Wallach, Ann. 347, 335 (1906).

2) Zelinsky en Gutt, Ber. 40, 3052 (1907).

Keuning<sup>1)</sup>, door eerst isobutyraldehyde en formaldehyde te condenseeren onder invloed van kaliumcarbonaat:



Vervolgens wordt het diol met phosphortribromide omgezet in de dibroomverbinding:



*Dibroompentaerythriet* (2,2-bis-hydroxymethyl-1,3-dibroompropan).

De bereiding uit pentaerythriet met broomwaterstofzuur volgens de methode van Zelinsky<sup>2)</sup> is ook uitgevoerd door Keuning<sup>3)</sup>. Met technisch pentaerythriet verkregen wij echter nooit twee lagen in de buis en bij uitgieten in ijswater ontstonden vaak geen kristallen, ook niet na indampen in vacuo. Er bleef slechts een bruinroode rookende vloeistof achter.

De kristallen kunnen direct uit de oplossing worden verkregen, door bij de vloeistof uit de buizen zeer weinig water te voegen en ze een tijdje in een ijskast te laten staan. De opbrengst bedroeg 25 %.

Ten slotte werd de reactie op de volgende wijze uitgevoerd. In buizen werd 20 g pentaerythriet met 120 g bij 0° verzadigde broomwaterstofoplossing 8 uur op 125° verhit. De buisinhoud werd na afkoeling uitgegoten in weinig water, met soda geneutraliseerd en vervolgens bij 70° gedurende 1 uur met benzol geëxtraheerd.

Na afkoeling kristalliseert zuiver dibroompentaerythriet. Men herhaalt deze extractie eenige malen. Ten slotte wordt het benzol geel en het product iets onzuiver; dit wordt nog éénmaal uit water omgekristalliseerd.

Uit technisch pentaerythriet werd zoo ten hoogste een opbrengst van 35 % aan dibroompentaerythriet, smp. 112°, verkregen.

#### *Alkalisulfiden.*

K<sub>2</sub>S-oplossing werd gemaakt door kali op te lossen in alcohol en het berekende gewicht zwavelwaterstof in te leiden.

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> werd bereid volgens Thomas en Rule<sup>4)</sup>. Eerst wordt een

<sup>1)</sup> K. J. Keuning, diss. Groningen 1934, blz. 21, 22.

<sup>2)</sup> Ber. 46, 163 (1913).

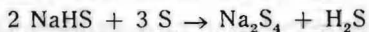
<sup>3)</sup> I.c., blz. 20.

<sup>4)</sup> J. Chem. Soc. 1914, 177. N. Evenhuis, diss. Groningen 1937, 13.

oplossing van natrium in alcohol met zwavelwaterstof verzadigd:



Men voegt nu op 2 NaHS 3 atomen zwavel toe en kookt de oplossing een uur onder doorleiden van een flinke stroom stikstof, ter verwijdering van de ontstane zwavelwaterstof.

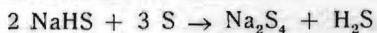


Het tetrasulfide wordt tot het disulfide gereduceerd met een overmaat natrium, hetgeen men in kleine stukjes toevoegt. Het disulfide lost in absolute alcohol weinig op en slaat als een geel poeder neer. Het wordt afgezogen, gewasschen met absolute alcohol en in vacuo boven phosphorentyde bewaard.

Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-oplossing werd gemaakt, zooals is aangegeven door Evenhuis <sup>1)</sup>. Sterke natronloog wordt met zwavelwaterstof verzadigd:



Na toevoeging van 3 atomen zwavel op 2 mol. NaHS, vermengt men de vloeistof met een gelijk volumen alcohol. De zwavel lost op onder ontwikkeling van zwavelwaterstof. Na ongeveer een kwartier koken op een waterbad is alle zwavel opgelost. Deze oplossing bevat het natriumtetrasulfide.




---

<sup>1)</sup> loc. cit., blz. 25.