

ROLAND MAYER und JÜRGEN FAUST

Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen, XXIV¹⁾

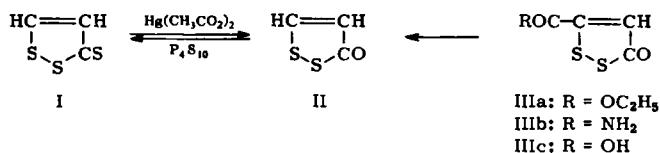
Synthese des „Dithions“ (1.2-Dithia-cyclopentenon-(3))

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 13. Mai 1963)

Das unsubstituierte „Dithion“ (II) ist stabil und präparativ in 70-proz. Ausbeute aus dem Trithion (I) zugänglich. Weitere Syntheseveruche werden beschrieben.

Das seit langem gesuchte Grund-„Dithion“, das 1.2-Dithia-cyclopentenon-(3), (II) wurde von uns auf zwei voneinander unabhängigen Wegen synthetisiert: Am ergiebigsten ist die Entschwefelung des heute in beliebigen Mengen zugänglichen²⁾ Trithions (I) mit Quecksilber(II)-acetat³⁾ unter genau zu beachtenden Bedingungen, wobei II in 70-proz. Ausbeute anfällt. Als präparativ weniger brauchbar erwies sich die Decarboxylierung der aus dem 5-Carbäthoxy-dithion (IIIa) über das Säureamid IIIb erhaltenen Dithion-carbonsäure-(5) (IIIc), da bei der erforderlichen Spalttemperatur die Säure IIIc nicht nur in II übergeht.



Das Dithion (II) wird, in Umkehrung der Entschwefelungsreaktion, mit P_4S_{10} in CS_2 glatt in das Grund-Trithion (I)⁴⁾ übergeführt. Überraschend ist die Stabilität von II, da man wegen der zahlreichen fehlgeschlagenen Syntheseveruche bei der unsubstituierten Verbindung eine besondere Instabilität vermuten konnte.

So gelingt die oxydative Entschwefelung von I weder mit Silberoxid noch mit KMnO_4 in acetonischer Lösung. Es wird zwar ein Teil des eingesetzten I vollständig oxydiert, doch bleibt der Rest unangegriffen. Unter energischeren Bedingungen erfolgt völlige Spaltung. Obwohl einige β -substituierte Acrylsäureester mit Schwefel zu 5-substituierten Dithionen reagieren⁴⁻⁶⁾, ist II durch Schwefelung von Acrylsäure-äthylester im Einschlußrohr bei 270° (2 Stdn.) nicht erhältlich⁴⁾. Acrylsäure-benzylester und Schwefel ergeben während 90 Min. bei 260° nur Benzylalkohol, Benzaldehyd, Benzoesäure und *trans*-Stilben. Fumarsäure-monoäthylester und Schwefel (260°, 30 Min.) reagieren in heftiger Reaktion zu Acrylsäure-äthylester, Äthanol, Wasser, Kohlendioxid und Verkohlungsprodukten. II ist auch nicht in Spuren vorhanden.

1) XXIII. Mitteil.: R. MAYER, E. HOFFMANN und J. FAUST, J. prakt. Chem., im Druck.

2) R. MAYER und U. KUBASCH, Angew. Chem. 73, 220 [1961]. Über eine etwas abgewandelte, aber dadurch wesentlich verbesserte Trithion-Synthese berichten wir anderenorts.

3) B. BÖTTCHER, Chem. Ber. 81, 376 [1948].

4) A. LÜTTINGHAUS, H. B. KÖNIG und B. BÖTTCHER, Liebigs Ann. Chem. 560, 201 [1948].

5) E. BAUMANN und E. FROMM, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 110 [1897]; B. BÖTTCHER und F. BAUER, Chem. Ber. 84, 458 [1951].

6) E. KLINGSBERG, Chem. and Ind. 1960, 1568.

Auch *trans*- β -Chlor- bzw. *trans*- β -Brom-acryloylchlorid wandeln sich weder mit Schwefel in CS₂ bei Gegenwart von P₂O₅ oder Aluminiumchlorid (20–50°) noch mit Na₂S₂ in Benzol oder CS₂ bei tiefen oder höheren Temperaturen in II um.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

„Dithion“ (1.2-Dithia-cyclopentenon-(3)) (II)

a) Aus Trithion (I) durch Entschwefelung: 5.36 g (0.04 Mol) nach 1. c.²⁾ gewonnenes I in 60 ccm Chloroform werden in eine auf 25° abgekühlte Lösung von 31.8 g (0.10 Mol) *Quecksilber*(II)-acetat in 300 ccm Eisessig eingerührt. Nach 60 Stdn. saugt man den aus der klaren Lösung sich bald abscheidenden braunen Niederschlag ab, sättigt mit Schwefelwasserstoff und fügt 0.75 ccm Wasser zu. Nach einigen Tagen wird vom ausgeschiedenen HgS abfiltriert, das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt und der Rückstand bei 0.1 Torr fraktioniert, wobei II bei 46–47° zunächst als gelbes Öl übergeht. Zur Beseitigung von Spuren I löst man II in 50 ccm CS₂, verrührt bis zur Entfärbung mit HgCl₂, filtriert und destilliert abermals. Ausb. 3.3 g (70% d. Th.).

b) Durch Decarboxylierung der Dithion-carbonsäure-(5) (IIIc): Jeweils 5 g der unten beschriebenen Carbonsäure IIIc werden auf 230–240°/10 Torr erhitzt, wobei neben unumgesetzter Säure IIIc das Dithion (II), elementarer Schwefel und etwas I (!) übergehen. Man nimmt mit CS₂ auf, verrührt mit HgCl₂ bis zur Entfärbung, filtriert und destilliert. Ausb. an II zwischen 2 und 7% d. Th. Schmp. 3°; Sdp._{0.1} 47°; n_D^{20} 1.6760.

Das Dithion (II) ist ein farbloses Öl von eigenartigem, etwas stechendem Geruch. Es verflüchtigt sich an der Luft. λ_{\max} (in Äthanol, Angaben in $m\mu$ und log ϵ): 230 (3.33), 310 (3.63).

C₃H₂OS₂ (118.2) Ber. C 30.49 H 1.71 S 54.27 Gef. C 30.57 H 1.73 S 53.35

Die Schwefel-Bestimmung wurde nach SCHÖNIGER durchgeführt. Bei leicht flüchtigen Substanzen mit sehr hohem Schwefelgehalt werden hier meistens größere Abweichungen nach unten beobachtet.

Trithion (I) aus II: 10 mMol Dithion (II), 15 ccm CS₂, 4.5 g P₄S₁₀ und 5 g Seesand werden 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt mit 10 ccm Benzol auf, filtriert nochmals und versetzt mit 2 g HgCl₂ in 5 ccm Methanol. Es scheiden sich 2.4 g eines gelben HgCl₂-Adduktes (Zers.-P. 215–220°) ab, aus dem mit HCN das Trithion (I) zu gewinnen ist. Schmp. 80–82°. Nach Misch-Schmp. und Spektren mit authent. Material übereinstimmend.

Dithion-carbonsäure-(5)-amid (IIIb): Der in Anlehnung an 1. c.⁶⁾ erhaltene und über eine wirksame Kolonne gereinigte Dithion-carbonsäure-(5)-äthylester (IIIa) (Sdp._{0.1} 92°, Ausb. 20% d. Th.) wird mit dem 1.2fachen Vol. konz. wäßr. Ammoniak geschüttelt, bis sich die Masse verfestigt hat. Es wird abgesaugt, mit viel kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Verunreinigungen extrahiert man mit Äther. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 223°. Ausb. bei molarem Ansatz 70–80% d. Th.

C₄H₃NO₂S₂ (161.2) Ber. C 29.80 H 1.88 N 8.68 S 39.78
Gef. C 30.03 H 1.57 N 8.47 S 40.18

Dithion-carbonsäure-(5) (IIIc): 0.1 Mol des Amids IIIb gibt man rasch in 90 ccm siedende 52-proz. Bromwasserstoffsäure, kühlt, sobald aus der klaren Lösung IIIc ausflockt, möglichst schnell ab und verdünnt mit 350 ccm Eiswasser. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, IIIc mit Natriumhydrogencarbonat gelöst, vom nicht umgesetzten IIIb und Schwefel abgetrennt und IIIc bei pH 1 wieder ausgefällt. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 214 bis 216° (Zers.). Ausb. 70–80% d. Th.

C₄H₂O₃S₂ (162.3) Ber. C 29.62 H 1.25 S 39.54 Gef. C 29.37 H 1.39 S 39.77