

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS VI.¹ 1,4-DITHIIN-2,5-DICARBONSÄUREESTER MIT GLEICHEN UND VERSCHIEDENEN ARYLRESTEN IN 3,6-STELLUNG

Friedrich Boberg^a; Udo Puttins^a; Annette Wagner^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

To cite this Article Boberg, Friedrich, Puttins, Udo and Wagner, Annette(1984) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS VI.¹ 1,4-DITHIIN-2,5-DICARBONSÄUREESTER MIT GLEICHEN UND VERSCHIEDENEN ARYLRESTEN IN 3,6-STELLUNG', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 20: 1, 117 — 119

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077617

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077617>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS VI.¹ 1,4-DITHIIN-2,5-DICARBONSÄUREESTER MIT GLEICHEN UND VERSCHIEDENEN ARYLRESTEN IN 3,6-STELLUNG

FRIEDRICH BOBERG, *UDO PUTTINS und ANNETTE WAGNER

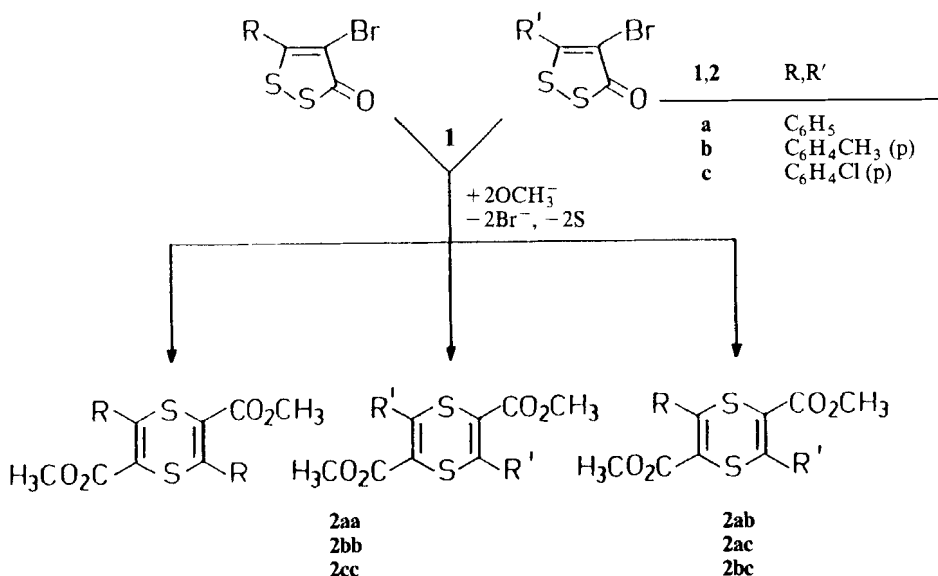
*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal,
Leibnizstraße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Sonderforschungsbereich 134
Erdöltechnik-Erdölchemie*

(Received October 18, 1983)

Mixtures of 4-bromo-3H-1,2-dithiole-3-ones containing different aryl substituents in the 5-position react with methanolic KOH to dimethyl-1,4-dithiin-2,5-dicarboxylates with identical and different aryl substituents in the 3,6-position.

Gemische aus 4-Brom-1,2-dithiol-3-onen mit verschiedenen Arylresten in 5-Stellung reagieren mit methanolischem KOH zu 1,4-Dithiin-2,5-dicarbonsäure-dimethylestern mit gleichen und verschiedenen Arylresten in 3,6-Stellung.

Wir haben über Synthesen von 3,6-Diaryl-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäure-dimethylestern **2** durch Spaltung von 5-Aryl-4-halogen-3H-1,2-dithiol-3-onen **1** mit methanolischem Alkali berichtet und dazu Vorstellungen über den Reaktionsablauf gegeben.²⁻⁴ Danach sollten bei Einsatz von zwei 4-Halogen-3H-1,2-dithiol-3-onen **1** mit verschiedenen Arylresten in 5-Stellung auch Kreuzungsprodukte **2** entstehen. Das ist mit den 5-Aryl-4-brom-3H-1,2-dithiol-3-onen **1a-1c** geprüft worden.



*Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

TABELLE I

3,6-Diaryl-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäure-dimethylester **2**
aus 5-Aryl-4-brom-3H-1,2-dithiol-3-onen **1**

Umsetzung	Produkte
1a + 1b	2aa : 2ab : 2bb = 1 : 2.2 : 1.2
1a + 1c	2aa : 2ac : 2cc = 1 : 2.9 : 1.3
1b + 1c	2bb : 2bc : 2cc = 1 : 2.3 : 1.4

Das Experiment liefert bei Einsatz von zwei 5-Aryl-4-brom-3H-1,2-dithiol-3-onen **1** mit verschiedenen Arylresten in 5-Stellung mit methanolischem Alkali drei 3,6-Diaryl-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäure-dimethylester **2**, die aus zwei gleichen oder aus zwei verschiedenen Molekülen **1** entstanden sind. Beim Reaktionsschema geben die Buchstaben bei **2** die Herkunft der Arylreste an. In Übereinstimmung mit der Statistik überwiegen die Kreuzungsprodukte. Quantitative Angaben bringt Tabelle I.

Unterschiedliche Reaktivitäten der 5-Aryl-4-brom-1,2-dithiol-3-one erklären die Abweichungen der Produktverhältnisse von dem Wert 1 : 2 : 1, der aus der Statistik resultiert.

Bei Mechanismen mit Thiirenzwichenstufen⁴ sind aus zwei Molekülen **1** mit gleichen Arylresten zwei, aus zwei Molekülen **1** mit verschiedenen Resten sechs Diaryl-1,4-dithiindicarbonsäure-dimethylester möglich. Die Isomeren unterscheiden sich durch die Stellung der Methoxycarbonyl- bzw. der Arylreste, die in 2,5- oder 2,6-Stellung stehen können. Aus 5-Aryl-4-brom-1,2-dithiol-3-onen **1** haben wir bisher nur 3,6-Diaryl-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäureester und keine 3,5-Diaryl-1,4-dithiin-2,6-dicarbonsäureester erhalten.² Danach formulieren wir auch für die Kreuzungsprodukte 3,6-Diaryl-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (**2ab**, **2ac**, **2bc**).

EXPERIMENTELLER TEIL

Temperaturangaben sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät Modell 157, KBr-Preßlinge mit 2–4 mg Substanz pro 150–300 mg KBr. Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien Polygram SiL G/UV₂₅₄ (Fa. Macherey-Nagel) und UV-Lampe Min UVIS (Fa. Desaga). MPLC-Chromatographie: Apparatur der Fa. Chemie und Filter GmbH, Verfahrenstechnik KG, mit Prominent Electronic Magnet Membran-Dosierpumpe, Pulsationsdämpfer Duramat, Detektor Modell U A5 Absorbance Monitor und Probensammler 1200 Pub der Fa. ISCO. Kieselgelfertigsäulen LOBAR B (31 cm) (Fa. Merck) mit Kieselgel 60. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Fa. Beller.

4-Brom-3H-1,2-dithiol-3-one 1b, 1c. Arbeitsvorschrift entsprechend Lit.⁵ durch Bromierung von 3H-1,2-Dithiol-3-onen.⁶

4-Brom-5-(4-tolyl)-3H-1,2-dithiol-3-on (1b). Ausbeute 61%; Schmp. 111°C (aus Methanol).⁷ C₁₀H₇BrOS₂ (287.2): Ber.: C, 41.82; H, 2.46. Gef.: C, 41.58; H, 2.39.

4-Brom-5-(4-chlorphenyl)-3H-1,2-dithiol-3-on (1c). Ausbeute 52%; Schmp. 132°C (aus Methanol). C₉H₄BrClOS₂ (307.6): Ber.: C, 35.14; H, 1.31; Cl, 11.52; Br, 25.98; S, 20.85. Gef.: C, 35.25; H, 1.36; Cl, 11.39; Br, 25.68; S, 20.64.

3,6-Diaryl-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäure-dimethylester 2bb und 2cc. Man löst unter Erwärmen 0.02 mol 4-Brom-3H-1,2-dithiol-3-on **1b** oder **1c** in 60 ml Methanol/Aceton (2 : 1), läßt abkühlen bis Kristallisation einsetzt und gibt 10 ml 2 N methanolisches KOH in zwei Portionen im Abstand von 1 h zu. Die Mischung bleibt über Nacht stehen, der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, Methanol und wenig

TABELLE II

Kreuzungsversuche mit den 4-Brom-3H-1,2-dithiol-3-onen **1a**, **1b**, **1c**

1	Rohprodukt 2 [g]	2 aufgetrennt [mg] aus 100 mg Rohprodukt 2
1a + 1b	2.8	4.6 2aa , 10.0 2ab , 5.4 2bb
1a + 1c	2.9	4.8 2aa , 13.8 2ac , 6.0 2cc
1b + 1c	2.5	7.8 2bb , 17.0 2bc , 10.0 2cc

TABELLE III

Zersetzungspunkte und Analysendaten der Kreuzungsprodukte 2

2	Zers.-P. [°C]	Bruttoformel (Molmasse)	Analysen
2ab	153–155	C ₂₁ H ₁₈ O ₄ S ₂ (398.5)	Ber.: C, 63.30; H, 4.55 Gef.: C, 62.72; H, 4.45
2ac	140–142	C ₂₀ H ₁₅ ClO ₄ S ₂ (418.8)	Ber.: C, 57.34; H, 3.61; Cl, 8.70 Gef.: C, 57.50; H, 3.50; Cl, 9.23
2bc	148–150	C ₂₁ H ₁₇ ClO ₄ S ₂ (432.9)	Ber.: C, 58.30; H, 4.00; Cl, 8.20 Gef.: C, 58.37; H, 4.00; Cl, 8.44

CS₂ gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Benzol umkristallisiert. Dabei darf nicht zu lange erhitzt werden, da sonst Schwefelabspaltung eintritt.

3,6-Di(4-tolyl)-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (**2bb**) aus **1b**. Ausbeute 28%; Zers.-P. 161°C. IR (KBr): $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (CO). C₂₂H₂₀O₄S₂ (412.5): Ber.: C, 64.05; H, 4.89. Gef.: C, 63.74; H, 4.92. Molmasse 372 (Rast).

3,6-Di(4-chlorphenyl)-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (**2cc**) aus **1c**. Ausbeute 39%; Zers.-P. 167°C. IR (KBr): $\nu = 1780 \text{ cm}^{-1}$ (CO). C₂₀H₁₄Cl₂O₄S₂ (453.3): Ber.: C, 52.99; H, 3.11; Cl, 15.64. Gef.: C, 53.47; H, 3.16; Cl, 15.16.

Kreuzungsversuche. Die Mischung aus je 10 mmol der beiden in Tabelle II genannten 4-Brom-3H-1,2-dithiol-3-one **1** wird, wie oben für **2bb** und **2cc** beschrieben ist, in 60 ml Methanol/Aceton (2 : 1) umgesetzt. 100 mg trockenes Rohprodukt werden mittels MPLC an Kieselgel mit Cyclohexan/Methylenchlorid (1 : 9) aufgetrennt. Einzelheiten zu der Reaktion und den Produkten stehen in Tabelle III. Die Analysendaten stammen von den chromatographisch abgetrennten 1,4-Dithiinen **2** ohne weitere Reinigung.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. V. Mitteilung, F. Boberg, U. Puttins, W. Schmidt und K.-F. Torges, *Phosphorus and Sulfur*, **17**, 135 (1983).
2. F. Boberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **679**, 118 (1964).
3. F. Boberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **683**, 132 (1965).
4. F. Boberg, H. Niemann und J. Jovanović, *Liebigs Ann. Chem.*, **717**, 154 (1968).
5. F. Boberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **678**, 67 (1964).
6. F. Boberg und J. Knoop, *Liebigs Ann. Chem.*, **708**, 148 (1967).
7. J. Schröder, *Dissertation*, Tu Hannover (1972).