

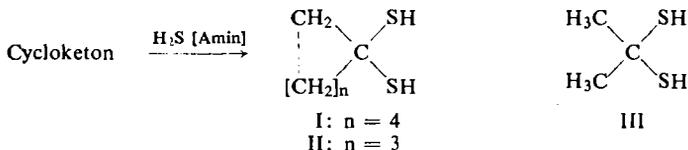
JOACHIM JENTZSCH, JÜRGEN FABIAN und ROLAND MAYER

Schwefel-Heterocyclen, VIII¹⁾**Einfache Darstellung geminaler Dithiole und einige Folgereaktionen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden
(Eingegangen am 19. Januar 1962)

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ketone wie Cyclohexanon, Cyclopentanon und Aceton führt in Gegenwart aliphatischer Amine mit guten Ausbeuten zu geminalen Dithiolen. Aus diesen lassen sich 1.3-Dithiolan-dione-(4.5), 1.3.5-Trithiane und 1.2.4.5-Tetrathiane gewinnen.

Geminale Dithiole waren bisher nur in mäßigen Ausbeuten aus Aldehyden oder Ketonen und Schwefelwasserstoff bei 35–8500 at zugänglich²⁾. Während Ketone in Anwesenheit saurer Katalysatoren mit Schwefelwasserstoff vielfach in Thioketone oder deren Trimere übergehen³⁾, werden nach unseren Untersuchungen in Gegenwart aliphatischer Amine geminale Dithiole gebildet. So entstehen in etwa 80-proz. Ausb. aus Cyclohexanon das Cyclohexan-dithiol-(1.1) (I), in etwa 70-proz. Ausb. aus Cyclopentanon das Cyclopentan-dithiol-(1.1) (II) und aus Aceton in etwa 30-proz. Ausb. das Propan-dithiol-(2.2) (III). Alkohol, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxy sind dabei als Lösungsmittel besonders geeignet, doch fallen auch in ammoniakalischer oder aminhaltiger wäßriger Lösung geminale Dithiole an.



I und II wurden auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf 1-Morpholino-cyclohexen-(1) bzw. 1-Morpholino-cyclopenten-(1) unter Bedingungen erhalten, bei denen nach Y. NOMURA und Y. TAKEUCHI⁴⁾ ausschließlich Thioketone entstehen sollen.

In Übereinstimmung mit den Literaturangaben²⁾ zeigen die von uns erhaltenen Produkte in den IR-Spektren die für die SH-Valenzschwingung charakteristische Absorption bei 2550/cm und den zu Mercaptanen unterschiedlichen Bleiacetat-Test.

¹⁾ VII. Mitteil.: R. MAYER, H. KLEINERT, S. RICHTER und K. GEWALD, *Angew. Chem.* **74**, 118 [1962].

²⁾ T. L. CAIRNS, G. L. EVANS, A. W. LARCHAR und B. C. MCKUSICK, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3982 [1952].

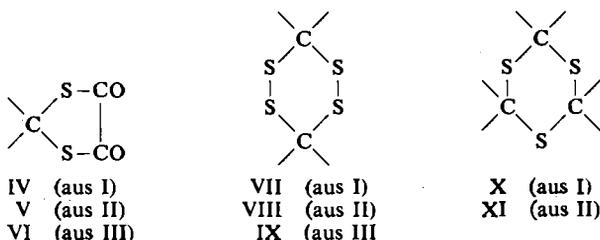
³⁾ Über ein in Gegenwart von Chlorwasserstoff entstandenes geminales Dithiol vgl. G. A. BERCHTOLD, B. E. EDWARDS, E. CAMPAIGNE und M. CARMACK, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 3148 [1959]; ferner R. GOTTFRIED, Diplomarbeit, Techn. Universität Dresden 1961.

⁴⁾ *Bull. chem. Soc. Japan* Vol. **33**, No **12**, 1743 [1960].

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstehen die Hydrazone der jeweiligen Ketone. Zudem konnten wir die für I und III angegebenen²⁾ Konstanten bestätigen.

Die Struktur der Dithiole I–III wurde weiter durch folgende Reaktionen gesichert: Durch cyclisierende Acylierung mit Oxalylchlorid resultiert aus I, II und III das jeweilige 1,3-Dithiolan-dion-(4,5) (IV–VI). Die Einwirkung von Jod auf I–III liefert entgegen früheren Angaben²⁾ in allerdings mäßigen oder schlechten Ausbeuten kristalline Produkte, die mit den bei der Einwirkung von Ammoniumsulfid oder -polysulfid auf Ketone erhaltenen 1.2.4.5-Tetrathianen (VII–IX)⁵⁾ identisch sind.

Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure gehen die Dithiole unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in 1.3.5-Trithiane (X und XI) über.



Die einfachen Dithiole riechen noch in größter Verdünnung äußerst intensiv und widerwärtig, wodurch das Arbeiten mit dieser Stoffklasse sehr erschwert wird.

Über die Darstellung weiterer geminaler Dithiole und deren Reaktionen berichten wir später.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Geminaler Dithiole

Cyclohexan-dithiol-(1.1) (I): In eine Lösung von 51 g (0.5 Mol) *Cyclohexanon* und 4.3 g *Morpholin* in 200 ccm *Methanol* (oder *Äthanol*, *Dimethylformamid*, *Dimethylsulfoxyd*) leitet man unter Eiskühlung 7 Stdn. *Schwefelwasserstoff* ein und destilliert das sich beim Ansäuern abscheidende farblose, mit Natriumsulfat getrocknete Öl im Schwefelwasserstoffstrom⁶⁾. Ausb. 59–61.5 g (80–83% d. Th.). Sdp.₁₂ 84°; n_D^{25} 1.5448; SH-Bande im IR-Spektrum bei 2550/cm.

$C_6H_{12}S_2$ (148.2) Ber. C 48.64 H 8.16 S 43.20 Gef. C 49.00 H 8.39 S 42.80

Cyclopentan-dithiol-(1.1) (II): Wie vorstehend mit 42 g (0.5 Mol) *Cyclopentanon* und 4.3 g *Morpholin*. Ausb. 48.3 g (72% d. Th.). Sdp.₁₀ 63°; n_D^{25} 1.5469; SH-Bande im IR-Spektrum bei 2550/cm.

$C_5H_{10}S_2$ (134.1) Ber. C 44.77 H 7.52 S 47.71 Gef. C 45.10 H 7.72 S 47.80

Propan-dithiol-(2.2) (III): Wie oben angegeben mit 29 g (0.5 Mol) *Aceton* und 4.3 g *Morpholin*. Ausb. 16–19 g (29–34% d. Th.). Sdp.₁₀₀ 57°; Schmp. 6–8°; n_D^{25} 1.5069; SH-Bande im IR-Spektrum bei 2550/cm.

$C_3H_8S_2$ (108.1) Ber. C 33.33 H 7.46 S 59.21 Gef. C 33.86 H 7.63 S 59.21

⁵⁾ C. WILLGERODT, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2467 [1887]; A. FREDGA, Acta chem. scand. **23**, 891 [1958]; B. MAGNUSON, ebenda **13**, 1031 [1959]; F. ASINGER, M. THIEL und G. LIPFERT, Liebigs Ann. Chem. **627**, 195 [1959].

⁶⁾ Die dabei auftretenden Farbeffekte werden von uns gegenwärtig untersucht.

1.3-Dithiolan-dione-(4.5)

2.2-Pentamethylen-1.3-dithiolan-dion-(4.5) (IV): 5.4 g (0.05 Mol) *I* in 150 ccm absol. Äther werden mit 12.8 g (0.08 Mol) wasserfreiem Natriumcarbonat und dann unter Schütteln mit der äquivalenten Menge *Oxalylchlorid* versetzt. Nachdem nach etwa 4 Stdn. die anfangs heftige Gasentwicklung beendet ist, filtriert man die Suspension und verdampft den Äther. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 3.8 g (55% d. Th.). Schmp. 64–65°.

$C_8H_{10}O_2S_2$ (202.2) Ber. C 47.53 H 4.99 S 31.66 Gef. C 47.32 H 5.00 S 31.44

2.2-Tetramethylen-1.3-dithiolan-dion-(4.5) (V): Wie vorstehend aus 13.4 g (0.1 Mol) *II* und 12.7 g (0.1 Mol) *Oxalylchlorid*. Ausb. 4.7 g (25% d. Th.). Schmp. 33°.

$C_7H_8O_2S_2$ (188.1) Ber. C 44.69 H 4.29 S 34.02 Gef. C 44.55 H 4.32 S 34.05

2.2-Dimethyl-1.3-dithiolan-dion-(4.5) (VI): Wie oben aus 4.5 g (0.05 Mol) *III* und 6.4 g (0.05 Mol) *Oxalylchlorid*. Ausb. 4.2 g (53% d. Th.). Schmp. 77–78°.

$C_5H_6O_2S_2$ (162.1) Ber. C 37.05 H 3.73 S 39.48 Gef. C 37.26 H 3.79 S 39.61

1.2.4.5-Tetrathiane

3.3;6.6-Bis-pentamethylen-1.2.4.5-tetrathian (VII): 14.8 g (0.1 Mol) *I* löste man in 100 ccm Benzol und tropfte nach Zusatz von 100 ccm Wasser im Verlaufe von 3 Stdn. bei 50° 25 g Jod als gesättigte benzolische Lösung ein, wobei der entstandene Jodwasserstoff mit Calciumcarbonat gebunden wurde. Nach weiterem 2stdg. Rühren entfernte man das überschüssige Jod mit Hydrogensulfit und verdampfte das Benzol. Der aus Cyclohexan umkristallisierte Rückstand schmolz bei 131°. Ausb. 3.5 g (24% d. Th.).

$C_{12}H_{20}S_4$ (292.3) Ber. C 49.31 H 6.90 S 43.79 Gef. C 49.23 H 6.89 S 42.78

3.3;6.6-Bis-tetramethylen-1.2.4.5-tetrathian (VIII): Wie vorstehend aus *II* in schlechter Ausb. (<10% d. Th.). Schmp. 153° (aus Methanol).

$C_{10}H_{16}S_4$ (264.2) Ber. C 45.45 H 6.10 S 48.44 Gef. C 45.54 H 6.08 S 48.40

3.3.6.6-Tetramethyl-1.2.4.5-tetrathian (IX): Wie oben aus *III* in einer Ausb. von etwa 5% d. Th., Schmp. 95° (aus Methanol). Nach Misch-Schmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit dem von ASINGER und Mitarbb.⁵⁾ beschriebenen Produkt.

1.3.5-Trithiane

2.2.4.4.6.6-Tris-pentamethylen-1.3.5-trithian (X): 7.4 g (0.05 Mol) *I* und 30 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure werden 6 Stdn. unter Rückfluß gehalten, der entstehende Festkörper in Benzol aufgenommen und dann daraus kristallin abgeschieden. Ausb. 3.5 g (61.5% d. Th.). Schmp. 102° (Methanol).

$C_{18}H_{30}S_3$ (342.4) Ber. C 63.13 H 8.83 S 28.04 Gef. C 62.77 H 9.06 S 29.04

2.2.4.4.6.6-Tris-tetramethylen-1.3.5-trithian (XI): Wie vorstehend aus 6.7 g (0.05 Mol) *II*. Ausb. 3.9 g (78% d. Th.). Schmp. 98° (aus Methanol).

$C_{15}H_{24}S_3$ (300.2) Ber. C 59.98 H 8.05 S 31.96 Gef. C 60.02 H 7.98 S 31.23