

RUDOLF GOMPPER und EBERHARD KUTTER *)

Ketenderivate, VI¹⁾

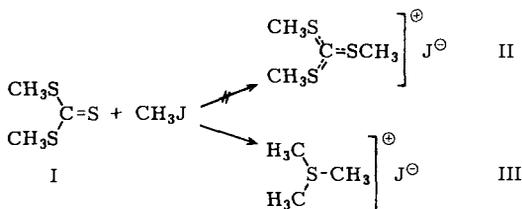
Synthesen mit Tris-alkyl(aryl)mercapto-carboniumsalzen. Ketenmercaptale und ω,ω -Bis-alkyl(aryl)mercapto-chinonmethide²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 15. Oktober 1964)

Trithiokohlensäureester, besonders leicht deren cyclische Vertreter, lassen sich durch Erhitzen mit Dimethylsulfat zu Tris-alkyl(aryl)mercapto-carboniumsalzen alkylieren. Deren Umsetzung mit methylenaktiven Verbindungen liefert Ketenmercaptale, mit Phenolen ω,ω -Bis-alkyl(aryl)mercapto-chinonmethide und mit Enaminen Dithiolaniumcyanine bzw. deren Folgeprodukte.

Für die Herstellung von negativ substituierten Ketenmercaptalen³⁾ und von ω,ω -Bis-alkylmercapto-chinonmethiden^{1,4)} hat sich bis jetzt folgendes Verfahren am besten bewährt: Methylenaktive Verbindungen oder Phenole werden mit Schwefelkohlenstoff und Alkali in geeigneten Lösungsmitteln (Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd und dgl.) zu Salzen von Dithiocarbonsäuren umgesetzt und diese dann alkyliert, acyliert oder oxydiert. Wir haben nun untersucht, ob sich die Reihenfolge der Schritte dieses Weges verändern läßt, ob es also z. B. möglich ist, ein aus Schwefelkohlenstoff gewonnenes Thiokohlensäurederivat durch Alkylierung zu aktivieren und dann mit einer methylenaktiven Verbindung oder einem Phenol zur Reaktion zu bringen. Einen Hinweis auf die Möglichkeit einer derartigen Reaktionsführung kann man darin erblicken, daß sich *N,N*-Dimethyl-dithiocarbamidsäure-methylester mit Dimethylsulfat in das Dimethylamino-bis-methylmercapto-carbonium-methylsulfat überführen und dieses sich mit Rhodanin zu einem Merocyanin der Keten-*S,N*-acetal-Reihe kondensieren läßt⁵⁾. Es bestand somit begründete Hoffnung, ausgehend von Trithiokohlensäureestern auf dem geplanten Weg in die Ketenmercaptal-Reihe zu gelangen.

Beim Erhitzen von Trithiokohlensäure-dimethylester (I) mit Methyljodid auf 80–90° war an Stelle des erwarteten Tris-methylmercapto-carboniumjodids (II) in geringer Ausbeute Trimethylsulfoniumjodid (III) isoliert worden⁶⁾:



*) Teil der Dissertat. E. KUTTER, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

1) V. Mittel.: R. GOMPPER, R. SCHMIDT und E. KUTTER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

2) R. GOMPPER und E. KUTTER, Angew. Chem. **75**, 919 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 687 [1963].

3) R. GOMPPER und W. TÖPFL, Chem. Ber. **95**, 2861 [1962].

4) R. GOMPPER und R. SCHMIDT, Angew. Chem. **74**, 780 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 596 [1962].

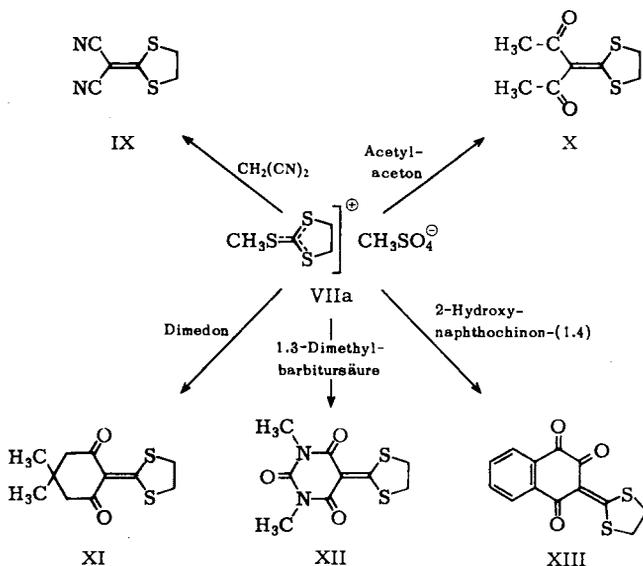
5) H. RINTELEN und O. RIESTER, Mittlg. Forsch. Lab. Agfa Leverkusen-München **1**, 65 [1955], C. A. **51**, 7913 [1957].

6) H. LECHER, F. GRAF, C. HEUCK, K. KÖBERLE, F. GNÄDINGER und F. HEYDWEILER, Liebigs Ann. Chem. **445**, 35 [1925].

REAKTIONEN DER TRIS-ALKYL(ARYL)MERCAPTO-CARBONIUMSALZE

a) Mit methylenaktiven Verbindungen

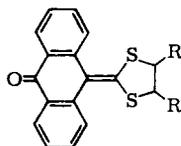
Die Umsetzung der Salze VII mit methylenaktiven Verbindungen erfüllte die in das Syntheseprinzip gesetzten Erwartungen. Es entstanden in allen Fällen Keten-mercaptale, zumeist in sehr guten Ausbeuten:



Als Lösungsmittel bewährte sich Eisessig/Pyridin; nur bei der Umsetzung des Malodinitrils wurde mit Pyridin/Triäthylamin gearbeitet. Die milden Reaktionsbedingungen gestatten die Verwendung von alkaliempfindlichen Ausgangsprodukten, die der Umsetzung mit CS_2 und Alkali nicht ohne weiteres zugänglich sind.

b) Mit Phenolen

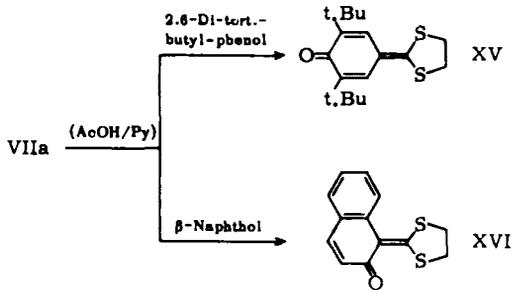
Anthon nimmt eine Mittelstellung zwischen den einfachen methylenaktiven Verbindungen und den Phenolen ein. Die Reaktion mit VII lieferte glatt die Verbindungen XIV. Aber auch β -Naphthol und 2,6-Di-tert.-butyl-phenol als „echte“ Phenole ließen sich ohne Schwierigkeiten mit VIIa elektrophil substituieren. XIVa, XV und XVI hatten wir schon durch Alkylierung der entsprechenden Hydroxy-dithiocarbonsäuren mit Äthylenbromid hergestellt^{1,4)}. Die neue Synthese stellt einen weiteren Strukturbeweis dar.



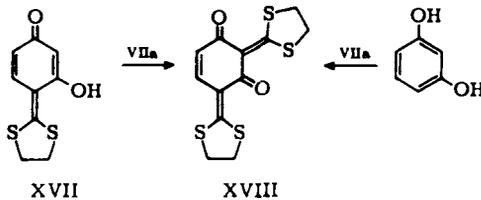
XIVa: R = H

XIVb: R = C_6H_5

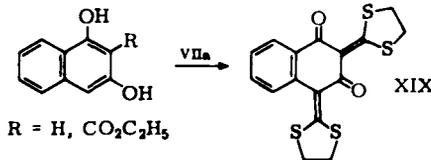
Das hohe elektrophile Potential von VIIa erweist sich besonders bei der Reaktion mit mehrwertigen Phenolen. Während Resorcin mit CS_2 /Alkali eine Monodithiocarbonsäure lieferte, aus der mit Äthylenbromid das ω,ω -Bis-alkylmercapto-chinonmethid XVII gewonnen werden konnte,



tritt mit VIIa Disubstitution zu XVIII ein. Das selbe Produkt erhält man auch aus XVII. Bei der Einwirkung von VIIa auf Naphthoresorcin-carbonsäure-(2)-äthyl-

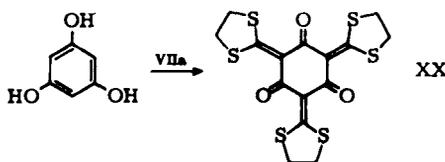


ester wird sogar die Äthoxycarbonylgruppe abgespalten; man muß zur Synthese von XIX also nicht unbedingt vom Naphthoresorcin selbst ausgehen:

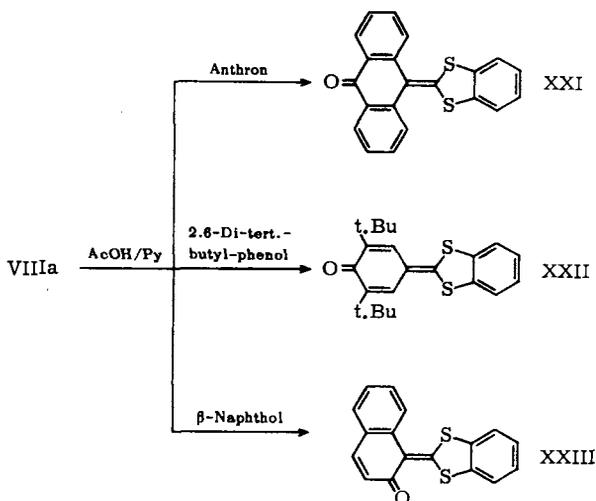


Die auffallende Tatsache, daß Resorcin durch VIIa zweifach substituiert wird, durch CS_2 /Alkali aber nur einfach, dürfte folgendermaßen zu erklären sein: In Eisessig/Pyridin reagiert das freie Resorcin mit VIIa, und das Primärprodukt XVII ist als (enolisierte) β -Dicarbonylverbindung noch reaktionsfähiger als Resorcin selbst. Bei der Umsetzung mit CS_2 /Alkali ist jedoch das Mono-Anion des Resorcins der Reaktionspartner, und das gebildete Di-Anion der Hydroxydithiocarbonsäure ist so stark mesomeriestabilisiert, daß sein nucleophiles Potential für eine weitere Umsetzung mit CS_2 nicht ausreicht. Mit diesen Überlegungen steht in Einklang, daß Phenol zwar mit CS_2 /Alkali reagiert, nicht jedoch mit VIIa in Eisessig/Pyridin.

Während Phloroglucin mit CS_2 /Alkali keine definierten Produkte lieferte, entsteht mit VIIa das Trisubstitutionsprodukt XX in hoher Ausbeute. Dessen Isolierung wird dadurch erleichtert, daß es sehr schwerlöslich ist und schon im Verlauf der Umsetzung ausfällt.



Den *S,S'*-Äthylen- ω,ω -dimercapto-chinonmethiden XIV, XV und XVI sind die aus Phenolen und VIIIa erhältlichen *S,S'*-Phenylen- ω,ω -dimercapto-chinonmethide XXI–XXIII an die Seite zu stellen:



XXIII hatten W. R. H. HURTLEY und S. SMILES¹⁵⁾ aus 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und Dithiobrenzcatechin erhalten.

Die physikalischen Eigenschaften der neu hergestellten Keten-mercaptale und *S,S'*-Äthylen- ω,ω -dimercapto-chinonmethide bieten gegenüber den schon beschriebenen Vertretern^{1,3)} keine Besonderheiten. Auffallend ist die besonders tiefe Lage der C=O-Valenzschwingungsfrequenz von XX (s. Tab.); sie läßt auf einen relativ großen Anteil polarer Grenzstrukturen am Grundzustand schließen.

IR-Frequenzen (in KBr) von *S,S'*-Äthylen- ω,ω -dimercapto-chinonmethiden und Keten-mercaptalen

$\nu\text{C}=\text{O}$ (cm^{-1})			$\nu\text{C}=\text{O}$ (cm^{-1})		
X	1611	1390	XVIII	1590	1405
XI	1600	1385	XX	1560	1400
XII	1700	1440		1550	
	1630				
XIII	1690	1391			
	1615				
	1591				

c) Mit Enaminen

WIZINGER und Mitarbb.^{9,10)} hatten gezeigt, daß sich 2-Methylmercapto-1.3-benzodithioliumsalze mit Dimethylanilin zu Cyaninfarbstoffen kondensieren lassen; analog verhalten sich 2-Methylmercapto-1.3-dithioliumsalze¹⁶⁾. Die Kondensation von VIIa mit Dimethylanilin war WIZINGER⁸⁾ jedoch nicht geglückt, und er hatte daraus ge-

¹⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1927**, 534.

¹⁶⁾ E. CAMPAIGNE und R. D. HAMILTON, J. org. Chemistry **29**, 1711 [1964].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Methylmercapto-1.3-dithiolanium-methylsulfat (VIIa): 1.36 g (10.0 mMol) *Äthylentrithiocarbonat* (VIa) wurden mit 1 ccm *Dimethylsulfat* 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt; das so erhaltene zähe Öl wurde ohne weitere Reinigung für Umsetzungen verwendet.

Analog wurden hergestellt: *Tris-methylmercapto-carbonium-methylsulfat* (IV) (aus 1.38 g *Dimethyltrithiocarbonat*), *2-Methylmercapto-4.5-diphenyl-1.3-dithiolanium-methylsulfat* (VIIb) (aus 2.9 g *cis-4.5-Diphenyl-1.3-dithiolanthion-(2)*, gewonnen nach CULVENOR¹⁷⁾ aus Stilbenoxyd und CS₂ (vgl. 1. c.¹⁸⁾), *2-Methylmercapto-1.3-benzoditholium-methylsulfat* (VIIIa) (aus 1.84 g *o-Phenylentrithiocarbonat*, ca. 5 Min. bei 150°).

2-Methylmercapto-1.3-benzoditholium-perchlorat (VIIIb): 3.7 g *o-Phenylentrithiocarbonat* und 4 ccm *Dimethylsulfat* wurden ca. 5 Min. auf 150° erhitzt, nach Erkalten wurde der Schmelzkuchen in 10 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mit 3 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* versetzt und der Niederschlag abfiltriert. Aus Eisessig (A-Kohle) farblose Nadeln. Ausb. 4.0 g (67%), Schmp. 193° (Zers.).

C₈H₇S₃]ClO₄ (298.8) Ber. C 32.15 H 2.36 S 32.19 Gef. C 32.51 H 2.69 S 31.78

Kristallviolett (V): 3.9 ccm (30 mMol) *Dimethylanilin* wurden mit der äquimolaren Menge IV (s. oben) in 10 ccm Eisessig und 1.5 ccm Pyridin 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 50 ccm gesätt. Kochsalzlösung verdünnt, das nicht umgesetzte Dimethylanilin mit Wasserdampf übergetrieben, dann das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus wenig Wasser umkristallisiert. Identität und Einheitlichkeit des Produktes wurden papierchromatographisch ermittelt. Ausb. 0.21 g (5.0%).

S.S'-Äthylen-dimercaptomethylen-malodinitril (IX): 0.70 g *Malodinitril* (10 mMol) und die äquiv. Menge VIIa wurden, in 10 ccm Pyridin und 1.5 ccm Triäthylamin gelöst, 3 Stdn. auf 45° erhitzt. Nach Abkühlen wurde in Wasser gegossen und abfiltriert. Aus Äthanol farblose Kristalle; Schmp. und Misch-Schmp. 199—200°³⁾. Ausb. 1.51 g (90%).

2-Diacetylmethylen-1.3-dithiolan (X): 1.0 g *Acetylaceton* (10 mMol) wurde mit 10 mMol VIIa in 5 ccm Eisessig und 1 ccm Pyridin 45 Min. zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde teilweise abdestilliert; die nach Abkühlen gebildeten Kristalle lieferten aus Methanol (A-Kohle) farblose Blättchen. Ausb. 0.9 g (45%), Schmp. 136—137°.

C₈H₁₀O₂S₂ (202.3) Ber. C 47.49 H 4.98 S 31.70 Gef. C 47.70 H 5.20 S 31.55

1.1-Dimethyl-4-[S.S'-äthylen-dimercaptomethylen]-cyclohexandion-(3.5) (XI): Aus 1.4 g *Dimedon*, wie vorstehend beschrieben (beim Abkühlen Kristallisation). Aus Acetonitril farblose Kristalle. Ausb. 2.0 g (83%). Schmp. 201—202°.

C₁₁H₁₄O₂S₂ (242.4) Ber. C 54.50 H 5.82 S 26.46 Gef. C 55.07 H 6.12 S 26.35

1.3-Dimethyl-5-[S.S'-äthylen-dimercaptomethylen]-barbitursäure (XII): 1.56 g *1.3-Dimethylbarbitursäure* wurden mit 10 mMol VIIa in 10 ccm Eisessig und 1.5 ccm Pyridin 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde in Wasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Aus Eisessig farblose Nadeln. Ausb. 2.2 g (84%), Schmp. 234°.

C₉H₁₀N₂O₃S₂ (258.3) Ber. C 41.86 H 3.90 N 10.85 Gef. C 42.02 H 4.19 N 11.13

Analog (30 Min. Erhitzen) wurden folgende Verbindungen hergestellt (Eingießen in Wasser nur bei nicht direkt auskristallisierenden Substanzen):

17) C. C. CULVENOR, W. DAVIES und W. E. SAVIGE, J. chem. Soc. [London] 1952, 4480.

18) C. G. OVERBERGER und A. DRUCKER, J. org. Chemistry 29, 360 [1964].

2-[*S,S'*-Äthylen-dimercaptomethylen]-decalintrion-(1.3.4) (XIII): Aus 1.74 g 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4) und VIIa. Aus viel Methanol (A-Kohle) hellgelbe Nadeln. Ausb. 1.2 g (44%), Schmp. 223°.

$C_{13}H_{18}O_3S_2$ (276.3) Ber. C 56.51 H 2.92 S 23.21 Gef. C 56.03 H 2.65 S 22.95

10-[*S,S'*-Äthylen-dimercaptomethylen]-anthron (XIVa): Aus 1.94 g Anthron und VIIa. Aus Äthanol gelbe Nadeln. Ausb. 1.9 g (64%), Schmp. 166° (Lit.¹⁾: 166°.

10-[*S,S'*-(1.2-Diphenyl-äthylen)-dimercaptomethylen]-anthron (XIVb): Aus 1.94 g Anthron und VIIb. Aus Dimethylformamid orangefarbene Kristalle. Ausb. 2.1 g (47%), Schmp. (nach Sintern) 223°.

$C_{29}H_{20}OS_2$ (448.6) Ber. C 77.64 H 4.50 S 14.30 Gef. C 77.60 H 4.50 S 14.17

2.6-Di-*tert.*-butyl-benzochinon-(1.4)-[*S,S'*-äthylen-dimercaptomethid-(4)] (XV): Aus 2.1 g 2.6-Di-*tert.*-butyl-phenol und VIIa. Aus Äthanol gelbe Kristalle. Ausb. 1.45 g (47%), Schmp. 163° (Lit.¹⁾: 163°.

Naphthochinon-(1.2)-[*S,S'*-äthylen-dimercaptomethid-(1)] (XVI): Aus 1.44 g β -Naphthol und VIIa. Aus Äthanol gelbe Kristalle. Ausb. 1.9 g (77%), Schmp. 152° (Lit.¹⁾: 152°.

1.3-Bis-[*S,S'*-äthylen-dimercaptomethylen]-cyclohexen-(4)-dion-(2.6) (XVIII)

a) Aus 0.55 g Resorcin und VIIa. Aus Acetonitril gelbe Kristalle. Ausb. 1.0 g (64%), Schmp. 232°.

$C_{12}H_{10}O_2S_4$ (314.5) Ber. C 45.83 H 3.21 S 40.79 Gef. C 45.67 H 3.43 S 40.15

b) Aus 2.1 g 2-Hydroxy-benzochinon-(1.4)-[*S,S'*-äthylen-dimercaptomethid-(1)] (XVII¹⁾ und VIIa. Schmp. 232°, Ausb. 2.2 g (70%).

1.3-Bis-[*S,S'*-äthylen-dimercaptomethylen]-decalindion-(2.4) (XIX)

a) Aus 0.81 g Naphthoresorcin (5.0 mMol) und VIIa. Aus Dimethylformamid gelbe Kristalle. Ausb. 0.80 g (44%), Schmp. 267°.

$C_{16}H_{12}O_2S_4$ (364.5) Ber. C 52.72 H 3.32 S 35.19 Gef. C 52.59 H 3.88 S 34.38

b) Aus 1.2 g Naphthoresorcin-carbonsäure-(2)-äthylester (5.0 mMol) und VIIa. Ausb. 1.0 g (55%), Schmp. 267°.

1.3.5-Tris-[*S,S'*-äthylen-dimercaptomethylen]-cyclohexantrion-(2.4.6) (XX): Aus 0.42 g Phloroglucin ($\frac{1}{3}$ Mol) und VIIa. Aus Dimethylsulfoxyd gelbe Kristalle. Ausb. 0.63 g (83%), Schmp. > 360°.

$C_{15}H_{12}O_3S_6$ (432.6) Ber. C 41.64 H 2.80 S 44.47 Gef. C 41.80 H 3.10 S 44.16

10-[*S,S'*-*o*-Phenylen-dimercaptomethylen]-anthron (XXI): Aus 1.94 g Anthron und VIIIa. Aus Dimethylformamid goldgelbe Nadeln. Ausb. 2.5 g (73%), Schmp. 270°.

$C_{21}H_{12}OS_2$ (344.4) Ber. C 73.23 H 3.52 S 18.62 Gef. C 73.43 H 3.99 S 18.26

2.6-Di-*tert.*-butyl-benzochinon-(1.4)-[*S,S'*-*o*-phenylen-dimercaptomethid-(4)] (XXII): Aus 2.1 g Di-*tert.*-butyl-phenol und VIIIa. Aus Dimethylformamid orangefarbene Kristalle. Ausb. 2.3 g (59%), Schmp. (nach Sintern) 184–185°.

$C_{21}H_{24}OS_2$ (356.5) Ber. C 70.75 H 6.79 S 17.98 Gef. C 70.86 H 6.84 S 17.31

Naphthochinon-(1.2)-[*S,S'*-*o*-phenylen-dimercaptomethid-(1)] (XXIII): Aus 1.44 g β -Naphthol und VIIIa. Aus Aceton orangefarbene Kristalle. Ausb. 2.1 g (75%), Schmp. 165° (Lit.¹⁵⁾: 165°.

2-[4-Dimethylamino-phenyl]-1.3-dithiolanium-perchlorat (XXIVa): Aus 1.3 g Dimethylanilin und VIIa. Nach Abkühlen wurden 3 ccm 70-proz. Perchlorsäure zugesetzt, wobei das Produkt

auskristallisierte. Aus Methanol rote, gelb schillernde Nadeln. Ausb. 1.5 g (46.5%), Schmp. 210–211° (Lit. 8); 205° (Zers.).

$C_{11}H_{14}NS_2ClO_4$ (323.8) Ber. C 40.79 H 4.36 N 4.32 Gef. C 40.91 H 4.67 N 4.30

2-[4-Dimethylamino-phenyl]-1.3-dithiolanium-jodid (XXIVb): Wie vorstehend beschrieben. Nach Abkühlen rührte man in 100 ccm 5-proz. Kaliumjodid-Lösung ein und kristallisierte den entstandenen Niederschlag aus Methanol um; schwere, grüne Nadeln. Ausb. 2.2 g (63%), Schmp. 231° (Zers.).

$C_{11}H_{14}NS_2J$ (351.3) Ber. C 37.61 H 4.02 N 3.99 Gef. C 37.34 H 4.18 N 4.22

1.3.3-Trimethyl-2-[S.S'-äthylen-2.2-dimercapto-vinyl]-indolium-jodid (XXV): Aus 1.72 g *1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin* und *VIIa* (3 Min.). Nach Abkühlen wurde die Lösung in 100 ccm 5-proz. KJ-Lösung gegossen. Aus Methanol braune Kristalle. Ausb. 1.2 g (30%), Schmp. 190–191°.

$C_{15}H_{18}NS_2J$ (403.3) Ber. C 44.67 H 4.50 N 3.48 Gef. C 44.69 H 4.59 N 3.31

3-[S.S'-Äthylen-dimercaptomethylen]-indolium-perchlorat (XXVI): Aus 1.2 g *Indol* und *VIIa* in 3 Min. Nach Abkühlen Zusatz von 10 ccm 70-proz. Perchlorsäure. Aus Methanol gelbe Nadeln. Ausb. 1.3 g (41%), Schmp. 280° (Zers.).

$C_{11}H_{10}NS_2ClO_4$ (319.8) Ber. C 41.31 H 3.16 N 4.38 Gef. C 41.57 H 3.50 N 4.76

2.2-Bis-[1-acetyl-indolyl-(3)]-1.3-dithiolan (?) (XXVII): Aus 1.2 g *Indol* und *VIIa* in 45 Min. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen. Aus Dimethylformamid/Wasser farblose Nadeln. Ausb. 1.4 g (66%, bez. auf Indol). Schmp. 235°.

$C_{23}H_{20}N_2O_2S_2$ (420.5) Ber. C 65.69 H 4.80 N 6.66 Gef. C 65.59 H 4.73 N 7.21