

Otto Scherer und Friedhelm Kluge

Synthese von Dichlormaleinsäure-thioanhydrid und dessen Einsatz für die Synthese der Thiophentetracarbonsäure

Aus den Farbwerken Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning, Frankfurt (Main)-Höchst
(Eingegangen am 8. Januar 1966)

Tetrachlorthiophen (1) läßt sich mit Salpetersäure zum Dichlormaleinsäure-thioanhydrid (2) oxydieren. Aus diesem erhält man durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff 1,4-Dithi-in-tetracarbonsäure-di-thioanhydrid (9), das über die Oxydation zum Monosulfoxid und anschließende Pyrolyse zum Thiophentetracarbonsäure-di-thioanhydrid (18) schließlich in die Thiophentetracarbonsäure (19) umgewandelt wird.

Tetrachlorthiophen (1) ist seit einigen Jahren eine aus Perchlorbutadien und Schwefel besonders gut zugängliche Verbindung¹⁾.

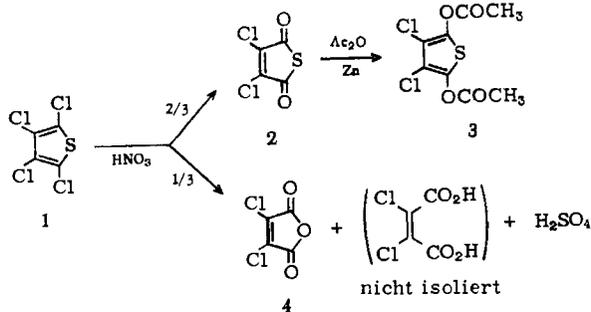
Wir fanden, daß Tetrachlorthiophen von konz. Salpetersäure in stark exothermer Reaktion oxydiert wird. Gießt man die so erhaltene Reaktionslösung auf Eis, so erhält man ein kristallines Reaktionsprodukt, von dessen Eigenschaften zunächst die leichte Abspaltbarkeit des in ihm gebundenen Schwefels durch Natronlauge auffällt, während die Chloratome mit der Base etwas träger reagieren. Etwa 2/3 des im eingesetzten 1 vorhandenen Schwefels findet man im alkalischen Hydrolysat als Sulfid wieder, das restliche Drittel in der Oxydationslösung als Schwefelsäure. Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß das kristalline Rohprodukt aus zwei Komponenten besteht, einer S-haltigen (80–90%) und einer S-freien (10–20%). Letztere konnte nach präparativer gaschromatographischer Trennung durch ihr IR-Spektrum als Dichlormaleinsäureanhydrid (4) identifiziert werden. Für das S-haltige Hauptprodukt wurde durch Analyse, IR-Spektrum und die Überführung in Dichlormaleinsäure bei vorsichtiger Behandlung mit 2*n* NaOH die Struktur des bisher unbekanntem Dichlormaleinsäure-thioanhydrids (2) sichergestellt.

Bei der Oxydation ist also, wie sich aus der Zusammensetzung, dem isolierten Substanz-Gemisch sowie aus dem Gehalt der bei der Aufarbeitung anfallenden wäßrigen Mutterlauge an Schwefelsäure ergibt, etwa 2/3 des Tetrachlorthiophens zum Dichlormaleinsäure-thioanhydrid und 1/3 zu Dichlormaleinsäure bzw. deren Anhydrid oxydiert worden.

Dieses Ergebnis erschien uns überraschend, da Tetrabromthiophen mit konz. Salpetersäure zu Dibrommaleinsäure oxydiert wird²⁾, nicht aber zu deren Thioanhydrid.

¹⁾ E. J. Geering, Amer. Pat. 2.900.394, C. A. 54, 572 g (1960).

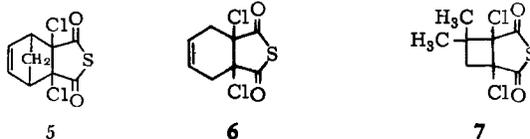
²⁾ A. Angeli und G. Ciamician, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 74 (1891).



Wir fanden aber, daß man auch bei Tetrabromthiophen den schwefelhaltigen Fünfring bei dieser Oxydation wenigstens teilweise erhalten kann, wenn man die Reaktion bei tiefer Temperatur durchführt und bei der Aufarbeitung die Reaktionsprodukte nur kurze Zeit mit Wasser behandelt. Man erhält so eine Substanz, die zwar recht scharf bei 110–112° schmilzt, sich aber bei der gaschromatographischen Analyse als aus zwei Verbindungen bestehend erweist. Die Elementaranalyse stimmt für ein aus etwa gleichen Mengen Dibrommaleinsäureanhydrid und dem bisher unbekanntem Dibrommaleinsäure-thioanhydrid bestehendes Gemisch.

Es gelang mit einfachen Mitteln nicht, die beiden Verbindungen zu trennen, weshalb wir uns ganz dem Dichlormaleinsäure-thioanhydrid zuwandten.

In seinen chemischen Eigenschaften verhält sich das Dichlormaleinsäure-thioanhydrid (2) in mancher Hinsicht ähnlich dem Dichlormaleinsäureanhydrid (4). So gibt es z. B. mit Cyclopentadien das 5.6-Dichlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbonsäure-(5.6)-thioanhydrid (5) und mit Butadien das 4.5-Dichlor-cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(4.5)-thioanhydrid (6)³⁾. Mit Isobutylen entsteht unter UV-Bestrahlung⁴⁾ das 1.2-Dichlor-3.3-dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-thioanhydrid (7).



Eine vom Verhalten des Dichlormaleinsäureanhydrids abweichende Reaktion fanden wir jedoch beim Erhitzen von 2 mit Zinkstaub in Acetanhydrid: Man erhält eine Verbindung, deren Analyse auf Dichlormaleinsäure-thioanhydrid + 2 CH₃CO stimmt. Tatsächlich ist eine reduzierende Acetylierung der beiden CO-Gruppen eingetreten, wie sie von Chinonen her bekannt ist. Wir glauben, die Struktur 3 dieser Verbindung durch ihre Entstehung und ihr chemisches Verhalten genügend gesichert zu haben: Die Acetylgruppen sind leicht hydrolytisch abzuspalten, wobei gleichzeitig der Schwefel als H₂S austritt, wie es von α-Hydroxy-thiophenen bekannt ist⁵⁾. Im IR-Spektrum sind die Ester-Gruppierungen durch Banden bei 1770 (5.65 μ) und 1205/cm (8.3 μ) (Schulter), die C=C-Doppelbindungen durch eine Bande bei 1567/cm (6.38 μ) charakterisiert.

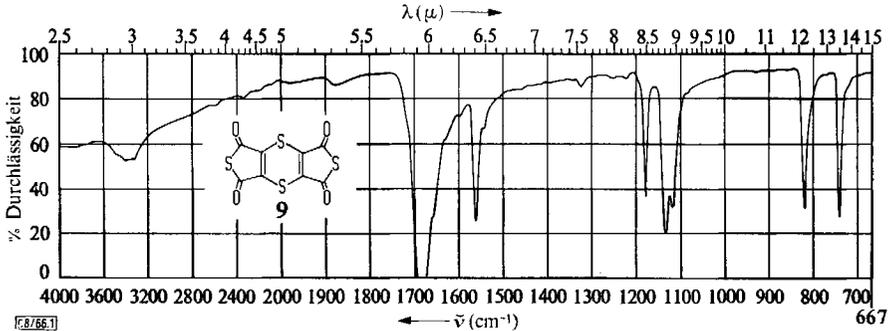
³⁾ Vgl. A. M. Clifford und C. E. Gleim, Amer. Pat. 2.391.226, C. A. 40, 31362 (1946).

⁴⁾ Vgl. H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. 98, 764 (1965); Angew. Chem. 77, 452 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 429 (1965).

⁵⁾ R. H. Thomson, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 10, 33 (1956).

Die interessanteste Reaktion des Dichlormaleinsäure-thioanhydrids fanden wir beim kurzen Aufkochen mit einem Alkohol: Die Verbindung geht in Lösung, und nach wenigen Sekunden scheiden sich aus der siedenden Lösung olivgrüne Kristalle der Zusammensetzung $C_8O_4S_4$ ab. Gleichzeitig werden H_2S und HCl frei. Die neue Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Erwähnenswert ist folgendes Farbenspiel: In heißem Benzol löst sie sich tiefblau und kristallisiert in fast schwarzen Kristallen wieder aus, die im Mikroskop im durchscheinenden Licht gelb aussehen.

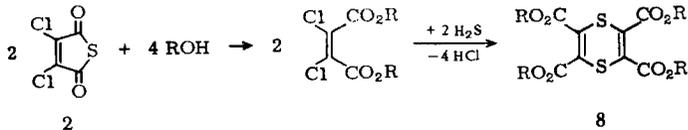
Das IR-Spektrum (Abbild.) weist durch seine wenigen scharfen Banden auf eine hohe Symmetrie des Moleküls hin:



IR-Spektrum der Verbindung $C_8O_4S_4$ (9) (in KBr)

Im UV zeigt die Verbindung eine starke Absorptionsbande bei $235\text{ m}\mu$ sowie zwei schwächere bei 324 und $407\text{ m}\mu$.

Einen ersten Hinweis auf die Konstitution erhielten wir durch ein Nebenprodukt, das beim Aufarbeiten der alkoholischen Mutterlauge in Form gelber Kristalle gefaßt wurde. Aus Elementaranalyse, Mol.-Gewicht und potentiometrischer Titration des mit verdünntem Alkali erhaltenen Hydrolysats folgt, daß es sich um einen Tetraalkylester einer Tetracarbonsäure der Formel $C_4S_2(CO_2R)_4$ handeln muß. Da bei der vorsichtigen alkalischen Hydrolyse kein Schwefel herausgespalten wird und im IR-Spektrum eine starke $C=C$ -Bande bei $1572/\text{cm}$ ($6.36\text{ }\mu$) auftritt, kommt nur die Konstitution eines Esters der 1,4-Dithiin-tetracarbonsäure (8) in Betracht. Als Beweis hierfür ist die Überführung durch Kochen mit Säuren in die bekannte Thiophentetracarbonsäure anzusehen, eine Reaktion ähnlich der Umwandlung von Tetracyandithiin zur Thiophentetracarbonsäure⁶⁾. Die Bildung des Tetraesters (8) aus Dichlormaleinsäure-thioanhydrid und Alkohol ist nur so zu erklären, daß der bei der Alkoholyse des Thioanhydrid-Ringes freiwerdende Schwefelwasserstoff sich mit dem gleichzeitig entstehenden Dialkylester der Dichlormaleinsäure umgesetzt hat.



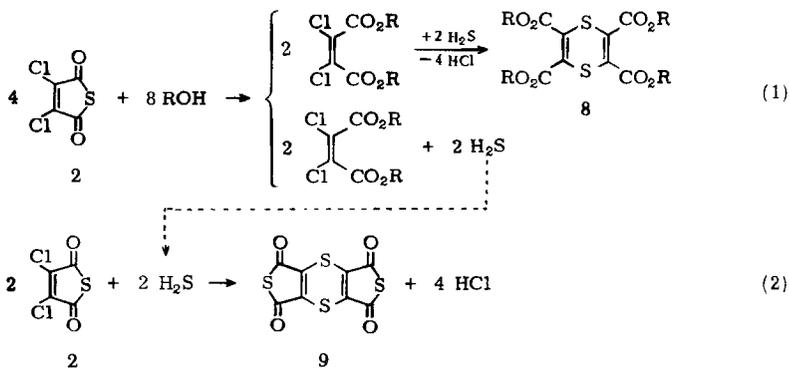
⁶⁾ H. E. Simmons, R. D. Vest, D. C. Blomstrom, J. R. Roland und T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4746 (1962).

Da sich dem intermediär auftretenden Schwefelwasserstoff nicht nur der Dialkylester der Dichlormaleinsäure, sondern auch noch intaktes Dichlormaleinsäure-thioanhydrid zur Reaktion anbietet, wird für die Verbindung $C_8O_4S_4$ die Konstitution des 1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-di-thioanhydrids (**9**) nahegelegt (Gleichung (2)).

Das IR-Spektrum (Abbild.) spricht für diese Konstitution. Eine weitere Stütze ist die Entstehung von COS als Hauptprodukt bei der Pyrolyse bei 500° .

Vor dem endgültigen Konstitutionsbeweis sei hier noch auf einen weiteren Zusammenhang mit dem gleichzeitig gebildeten Dithiintetracarbonsäureester (**8**) hingewiesen. Beide ergeben bei der Hydrolyse mit Alkali — allerdings mit unterschiedlicher Ausbeute — dieselbe Verbindung, ein Dinatrium-Salz einer Tetracarbonsäure der Formel $C_4H_4O_2S_2(CO_2H)_4$. Wir vermuten, daß diese Verbindung die Konstitution einer Dihydroxytetrahydro-dithiintetracarbonsäure hat, haben aber auf den exakten Beweis hierfür verzichtet, da im Augenblick allein die Entstehung dieser Verbindung sowohl aus **8** als auch aus **9** für den Konstitutionsbeweis von **9** interessant ist. Erwähnen möchten wir noch, daß die Kristalle dieser Verbindung mit Sauerstoff bereits beim Stehenlassen an der Luft an der Oberfläche ein gelborangefarbenes Produkt ergeben, das sich mit Methanol leicht abwaschen läßt.

Es kam uns nun darauf an, die Ausnutzung des Dichlormaleinsäure-thioanhydrids in bezug auf den Schwefel, die nach dem Reaktionsschema für die Bildung des Dithiin-di-thioanhydrids höchstens 66% sein kann, aber infolge des Entweichens



eines Teils des Schwefelwasserstoffs nicht einmal erreicht wird, zu erhöhen. Der naheliegende Gedanke, dies durch Umsetzung des Dichlormaleinsäure-thioanhydrids mit überschüssigem flüssigen Schwefelwasserstoff unter Druck nach der Teilgleichung (2) zu erreichen, führte nicht zum Erfolg; erst bei Zusatz eines Alkohols in Mengen, die keineswegs als katalytisch zu bezeichnen sind, erhält man bei Temperaturen um 0° in langsamer Reaktion bis zu 80% des 1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-di-thioanhydrids, bezogen auf die Gleichung (2).

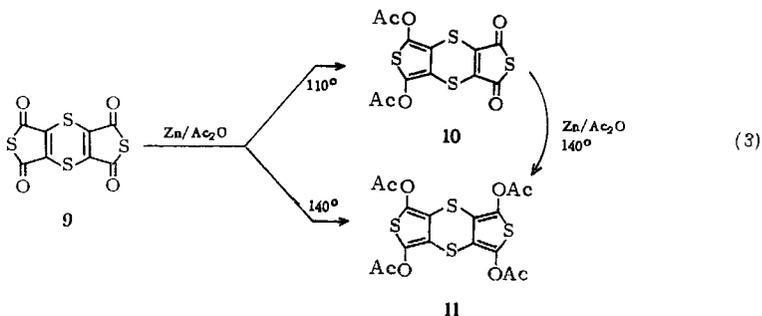
Als Alkohol haben wir bei dieser Reaktion die aliphatischen Alkohole von Methanol bis Octanol sowie Cyclohexanol und Benzylalkohol eingesetzt. Auch Polyalkohole wie Glykol oder Glycerin sind geeignet. Mit Phenol erhält man ebenfalls in bescheidener Ausbeute **9**. Daß also sehr allgemein hydroxylgruppenhaltige Verbindungen die

Reaktion zwischen Dichlormaleinsäure-thioanhydrid und Schwefelwasserstoff auslösen, konnte endlich dadurch gezeigt werden, daß sich auch Wasser hierzu eignet, besonders, wenn man einen Lösungsvermittler zusetzt, z. B. Aceton. Allerdings sind große graduelle Unterschiede in der Wirksamkeit dieser OH-haltigen Verbindungen vorhanden; die niedrigen aliphatischen Alkohole sind weitaus am besten geeignet.

Da sich das Dichlormaleinsäure-thioanhydrid in flüssigem Schwefelwasserstoff gut löst, ist die Wirkung der zugesetzten hydroxylgruppenhaltigen Verbindung sicher nicht auf einer Lösungsvermittlung begründet. Vielmehr muß die Erklärung von den bei Chinonen gewonnenen Erfahrungen in bezug auf die verschieden leichte nucleophile Substitution von Chlor und Alkoxy in Chlor- bzw. Alkoxybenzochinonen ausgehen⁷⁾. Es scheint uns demnach möglich, daß im Dichlormaleinsäure-thioanhydrid zunächst ein Chlor mit Hilfe des Alkohols ROH gegen RO ausgetauscht wird, und daß erst dann der nucleophile Angriff von H₂S bzw. HS⁻ auf den Alkoxyrest stattfindet, zumal dessen Austauschbarkeit infolge Protonierung erleichtert sein dürfte. Für die Reihenfolge der Reaktionsschritte bis zum Endprodukt **9** gibt es so viele Möglichkeiten, daß wir ohne weitere experimentelle Unterlagen nicht mehr dazu sagen möchten. Erwähnt sei lediglich, daß der Alkohol nach Beendigung der Reaktion zum Teil als Alkylchlorid vorliegt; dieses könnte allerdings auch in einer Nebenreaktion des Alkohols mit dem freiwerdenden Chlorwasserstoff entstanden sein.

Die Beschäftigung mit dem nunmehr in größeren Mengen leicht zugänglichen 1.4-Dithiin-tetracarbonsäure-di-thioanhydrid (**9**) führte in zwei Richtungen zu interessanten Ergebnissen:

Die C=O-Gruppen der Thioanhydrid-Ringe verhalten sich auch in dieser Verbindung bei der reduzierenden Acetylierung so, wie es von Chinonen her bekannt ist und wie wir es bereits beim Dichlormaleinsäure-thioanhydrid (**2**) gefunden hatten: Man erhält beim Erhitzen mit Zinkstaub in Acetanhydrid auf ca. 110° leicht das ziegelrote 5.7-Diacetoxy-thieno[3.4-*b*]-1.4-dithiin-dicarbonsäure-(2.3)-thioanhydrid (**10**), beim Erhitzen auf 140° ein gelbliches Tetraacetat (**11**), das auch aus dem Diacetat durch reduzierende Acetylierung bei 140° entsteht:



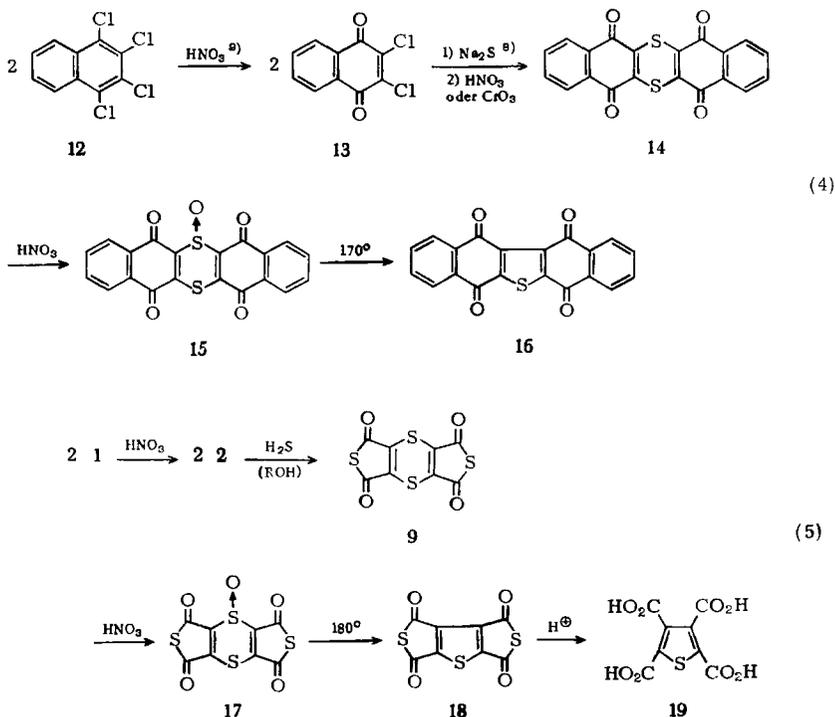
Die IR-Spektren von **10** und **11** sowie die Abspaltbarkeit von **1** und **2** bzw. **1**, **2**, **3** und **4** Massen 42 im Massenspektrometer bestätigen die Konstitutionen. Die analytischen Werte der Acetylbestimmung sind recht schwankend, was seine Ursache in der Instabilität des dabei entstehenden Tetraoxy-dithieno-dithiins haben dürfte.

Versuche, den in bezug auf die Reduzierbarkeit chinoiden Charakter des Thioanhydrid-Ringes etwa auch durch Verküpfung mit Dithionit zu bestätigen, hatten wegen der

⁷⁾ Vgl. z. B. *W. Gauss* und *S. Petersen*, *Angew. Chem.* **69**, 252 (1957).

Instabilität der CO—S—CO-Gruppierung in alkalischem Medium keinen Erfolg. Die alkalische Reduktionslösung von **9** ist zwar kurze Zeit violett gefärbt und läßt eine chinhydronartige Zwischenstufe vermuten, aber sehr schnell treten dann unübersichtliche Folgereaktionen ein.

Das Verhalten des Di-thioanhydrids **9** bei der reduzierenden Acetylierung regte zu Versuchen an, die eine interessante Analogie zu einem der am längsten bekannten Dithiin-Derivate, dem sog. Dibenzothioanthrendichinon (**14**) von *Brass* und *Köhler*⁸⁾ aufzeigen. Diese Analogie erstreckt sich nicht nur auf die Reduktion, also den in dieser Hinsicht chinoiden Charakter der Thioanhydrid-Gruppierung, sondern auch auf die Entstehung des Dithiin-Ringes und dessen Verhalten bei der Oxydation (Gl. 4).



Die hiermit sehr ähnliche Reaktionsfolge (5) konnten wir glatt durchführen und fanden so einen neuen Weg zur Thiophentetracarbonsäure (**19**), die durch saure Hydrolyse ihres Dithioanhydrids **18** erhalten wird.

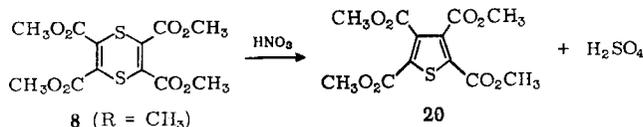
Es wird also aus 2 Molekülen Tetrachlorthiophen (**1**) ein Molekül **19** gebildet. Im Verlauf dieses Weges ist der Thiophenring von **1** zunächst zur Erhöhung der Beweglichkeit der 3- und 4-ständigen Cl-Atome in das Dichlormaleinsäure-thioanhydrid (**2**) übergeführt worden. Aus ihm wurde über das Dithiin-Derivat **9** ein neuer Thiophen-Ring in der Verbindung **18** gebildet und als Endstufe das Ringgerüst des ursprünglich in **1** vorliegenden Thiophen-Ringes gesprengt. Dieser Weg entbehrt unseres Erachtens nicht einer gewissen Kuriosität.

8) *K. Brass* und *L. Köhler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 594 (1921); **55**, 2543 (1922).

9) *O. Helbig*, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 505 (1895).

Die einzelnen Reaktionsschritte verlaufen bemerkenswert glatt. Zur Oxydation von **9** zu **17** genügt kurzes Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf ca. 80°. Bei der Isolierung von **17** ist lediglich ein Neutralwaschen mit Wasser zu vermeiden, da die Thioanhydrid-Gruppierungen im nicht sauren Medium leicht verseift werden. Die Pyrolyse von **17** zu **18** nimmt man durch Erhitzen in einem inerten Lösungsmittel, z. B. *o*-Dichlorbenzol vor. Dabei wird Schwefeldioxid frei: Der austretende SO-Rest disproportioniert offenbar in SO₂ und S, wie es auch von *Brass* und *Köhler*⁸⁾ angenommen wird. Schließlich wird **18** durch saure Hydrolyse in die Thiophentetracarbonsäure (**19**) übergeführt.

Daß der Dithiin-Ring in **9** durch die beiden anellierten Thioanhydrid-Gruppierungen einen besonderen Charakter erhält, eben den im chinoiden Dibenzothioanthrendichinon (**14**) vorliegenden, konnten wir durch das ganz abweichende Verhalten des Dithiin-Ringes im Dithiintetracarbonsäure-tetramethylester **8** (R = CH₃) bei der Oxydation mit Salpetersäure zeigen: Man erhält nicht das Dithiin-sulfoxid-Derivat (analog **17**), sondern unmittelbar den Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester (**20**) unter Eliminierung eines Schwefelatoms in Form von Schwefelsäure.



Diese Form der Eliminierung des einen Schwefelatoms erinnert zwar an die durch Kochen mit starken Mineralsäuren in mehreren Stunden bewirkte Eliminierung unter gleichzeitiger Hydrolyse der Ester-Gruppierungen, wie sie oben erwähnt wurde, allein der viel schnellere Ablauf der Reaktion in Bruchteilen einer Sekunde zeigt, daß der oxydative Angriff durch die Salpetersäure auf eines der beiden Schwefelatome der Primärvorgang ist.

Wir danken unseren Kollegen Dr. S. Gorbach, Dr. H. Rehling, Dr. H. Rohleder, Dr. H. Scherer und Dr. G. Wirzing für die tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit durch dünn-schicht- und gaschromatographische Untersuchungen sowie durch Aufnahme und Diskussion der IR- und Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

1. *Dichlormaleinsäure-thioanhydrid* (**2**): 50 g *Tetrachlorthiophen* (**1**) werden mit 130 ccm 98-proz. *Salpetersäure* übergossen. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion unter Entwicklung nitroser Gase. Dabei steigt die Temperatur auf ca. 80°. Nach 5 Min. gießt man die braune Lösung auf 200 g Eis und saugt schnell ab. Im Filtrat findet man 2.4 g Schwefel in Form von *Schwefelsäure* durch Fällung mit Bariumchlorid. Man nimmt das fast farblose, kristalline Produkt in Benzol auf. Dabei scheidet sich das anhaftende Wasser ab und wird abgelassen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Vertreiben des Benzols hinterbleiben 30 g einer hellgelben kristallinen Substanz. Aus Cyclohexan 28 g, Schmp. 85–90°.

Nach dem analytisch bestimmten S:O-Verhältnis (gef. S 15.1, O 19.5) sowie dem Gaschromatogramm (Säule Ø 4mm, Länge 500mm, Stationäre Phase 20% Edenol 1800 auf Embacel, 120 ccm He/Min., 100–250° (10°/Min.)) enthält das Produkt 86% **2** und 14% **4**. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Cyclohexan läßt sich **2** auf 96% anreichern.

Die Reindarstellung von **2** gelingt durch fraktionierte Destillation an einer Kolonne, wobei der Dephlegmator mit 88° heißem Wasser betrieben wird. Man erhält so aus 320 g des aus

86% **2** und 14% **4** bestehenden Gemisches nach Abnehmen von 165 g Vorlauf, Sdp.₂₀ 96 bis 103.5°, 120 g über 99-proz. **2**, Sdp.₂₀ 104°, Schmp. 90°.

IR (KBr): C=O 1876, 1789, 1692—1712 (stark), C=C 1600/cm.

C₄Cl₂O₂S (183.0) Ber. C 26.2 H 0.0 Cl 38.8 S 17.5

Gef. C 26.4 H < 0.3 Cl 38.6 S 17.1

Mol.-Gew. 187 (osmometr. in Benzol)

Anmerkung: Es ist wegen der Heftigkeit der Reaktion nicht ratsam, den Ansatz wesentlich zu vergrößern.

2. *Dichlormaleinsäureanhydrid (4) aus Dichlormaleinsäure-thioanhydrid (2):* 10 g 99-proz. **2** werden mit 160 ccm 2*n* NaOH 30 Min. bei 50° gerührt. Die Lösung wird mit 25 ccm konz. Salzsäure angesäuert (*H₂S!*) und ausgeäthert. Nach Trocknen der Extrakte über Na₂SO₄ wird der Äther abdestilliert und der zum Teil kristalline Rückstand mit 5 ccm Benzol versetzt. Die nach Absaugen erhaltenen Kristalle (ca. 1 g) schmelzen nach Vak.-Sublimation bei 117—119°.

IR (KBr): C=O 1876, 1835, 1786 (stark), C=C 1618/cm.

C₄Cl₂O₃ (167.0) Ber. C 28.75 H 0.0 Cl 42.5 Gef. C 28.4 H 0.3 Cl 41.8

Bei längerem Kochen mit Natronlauge wird das gesamte Chlor herausgespalten.

3. *Dibrommaleinsäure-thioanhydrid und Dibrommaleinsäureanhydrid:* Man versetzt 24 g *Tetrabromthiophen* bei -50° innerhalb von 5 Min. unter Rühren mit 50 ccm 98-proz. *Salpetersäure*. Dabei steigt die Temperatur an und wird durch Kühlung auf 25—30° gehalten. Nach 30 Min. gießt man die braune Lösung auf Eis und schüttelt sofort dreimal mit je 150 ccm Benzol aus. Die dunkle Lösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet. Man destilliert das nitroshaltige Benzol i. Vak. ab und erhält als Rückstand 15 g gelbe Substanz: Aus Benzol/Cyclohexan 7 g mit Schmp. 110—112°, die sich im Gaschromatogramm (Säule Ø 4 mm, Länge 500 mm, Stationäre Phase 20% Edenol 1800 auf Embacel, 120 ccm He/Min., 100—250° (10°/Min.)) als eine Mischung aus *Dibrommaleinsäure-thioanhydrid* und *Dibrommaleinsäureanhydrid* im ungefähren Molverhältnis 1 : 1 erweist, was durch die Analyse bestätigt wird:

C₄Br₂O₂S (272.0) Ber. C 17.6 H 0.0 Br 58.5 S 11.75

C₄Br₂O₃ (255.9) Ber. C 18.75 H 0.0 Br 62.5 S 0.0

Gef. C 18.2 H 0.3 Br 60.0 S 6.0

4. *5,6-Dichlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbonsäure-(5,6)-thioanhydrid (5):* Eine Lösung von 18.5 g **2** und 11 g *Cyclopentadien* in 100 ccm absol. Benzol läßt man 1 Woche bei 0—5° stehen. Die klar gebliebene Lösung wird bei 20° i. Vak. eingedampft. Man erhält 26 g eines kristallinen Rückstandes. Aus Cyclohexan 21 g, Schmp. 185—190°.

C₉H₆Cl₂O₂S (249.1) Ber. C 43.4 H 2.4 Cl 28.5 S 12.8

Gef. C 43.7 H 2.5 Cl 28.4 S 12.5

5. *4,5-Dichlor-cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(4,5)-thioanhydrid (6):* 10 g **2** und ca. 60 ccm flüssiges *Butadien* werden im Schiefbrohr eingeschmolzen und 6 Tage auf 90° erhitzt. Nach Abgasen des Butadien-Überschusses und Abdestillieren der bis 100° i. Vak. flüchtigen Nebenprodukte erhält man 19 g eines Öles, das beim Abkühlen auf 0° zum Teil durchkristallisiert. Aus *n*-Hexan 3 g wachsartige Kristalle, die an der Luft schnell schmierig werden. Schmp. ca. 110—120°.

C₈H₆Cl₂O₂S (237.1) Ber. C 40.5 H 2.5 Cl 30.0 S 13.5

Gef. C 40.8 H 3.1 Cl 29.5 S 12.7

6. *1,2-Dichlor-3,3-dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2)-thioanhydrid (7):* 27 g **2** und 5 g *Benzophenon* werden in 850 ccm wasserfreiem Dioxan gelöst. Unter UV-Bestrahlung wird

Isobutylene eingeleitet, bis das Gesamtvolumen um ca. 200 ccm zugenommen hat. Die Bestrahlung wird noch 22 Stdn. bei ca. 20° fortgesetzt und die Lösung dann i. Vak. auf 23 g eingeeengt, wobei 9 g **2** zurückgewonnen werden. Anschließend werden nach 2 g Vorlauf 14.5 g vom Sdp._{0.6–0.9} 120–135° abdestilliert. Eine erneute Destillation ergibt 10.5 g (Sdp._{0.9} 91–110°), die zum Teil durchkristallisieren. Die Kristalle werden durch wenig n-Hexan vom anhaftenden Öl befreit. Man erhält 7 g Kristalle, Schmp. 70–71°.

$C_8H_8Cl_2O_2S$ (239.2) Ber. C 40.2 H 3.35 Cl 29.7 S 13.8
Gef. C 40.1 H 3.3 Cl 29.6 S 13.9

7. **3,4-Dichlor-2,5-diacetoxy-thiophen (3)**: 21 g **2** werden in 250 ccm *Acetanhydrid* gelöst. Nach Eintragen von 50 g *Zinkstaub* wird unter Rühren auf 110° erhitzt und 10 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen saugt man ab. (In dem hauptsächlich aus *Zinkstaub* bestehenden Filterkuchen findet man 22% des in **2** vorhandenen Chlors als Cl^- -Ionen, aber keine S^{2-} -Ionen.) Nach Eindampfen des Filtrats i. Vak. erhält man 30 g dunkelbraunen, zum Teil kristallinen Rückstand, der nach Aufnehmen in 200 ccm Benzol von der nicht gelösten harzigen Substanz abgesaugt wird. Nach Behandlung mit Kohle wird die Lösung i. Vak. eingeeengt, wobei 8 g hellgelbe Substanz auskristallisieren. Aus Äthanol 6 g, Schmp. 125–127°.

IR (KBr): $C=O$ (Ester) 1770, 1205 (Schulter), $C=C$ 1567/cm.

$C_8H_6Cl_2O_4S$ (269.1) Ber. C 35.7 H 2.2 Cl 26.4 S 11.9 2 CH_3CO 32.0
Gef. C 35.9 H 2.3 Cl 25.9 S 12.0 CH_3CO 29.3

Die Verbindung zersetzt sich an der Luft langsam. Durch Kochen mit 2n NaOH wird der Schwefel quantitativ in Form von Sulfid herausgespalten.

8. **1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-di-thioanhydrid (9)**

a) 8.51 g **2** (99-proz.) erhitzt man mit 15 ccm absol. Äthanol 5 Min. auf dem Dampfbad. Es kristallisieren 2.10 g olivgrüne Kristalle aus. Schmp. 261–264°. Ausb. 62%, bez. auf den in **2** enthaltenen Schwefel.

$C_8O_4S_4$ (288.4) Ber. C 33.4 H 0.0 S 44.5

Gef. C 33.4 H <0.3 S 44.2 Mol.-Gew. 288 (massenspektrometr.)

b) 100 g **2** (92-proz.) löst man in einem Glasautoklaven bei 0° in 250 ccm flüssigem *Schwefelwasserstoff*, pumpt anschließend 150 ccm absol. Äthanol dazu und rührt 24 Stdn. bei 0°. Nach Abgasen des Schwefelwasserstoffes spült man den Autoklaven mit Äthanol aus, saugt ab und erhält 58 g olivgrüne Kristalle. Schmp. 257–264°. Ausb. 80%, bez. auf Gleichung (2). Mit 15 ccm Äthanol (statt 150 ccm) erhält man nur wenige g Ausb. Die Verbindung löst sich schwer in siedendem Benzol mit tiefblauer Farbe. Beim Abkühlen kristallisiert sie in schwarz erscheinenden Prismen aus, die unter dem Mikroskop im durchscheinenden Licht tiefgelb erscheinen.

c) 6 g **2** läßt man mit 15 ccm flüssigem *Schwefelwasserstoff*, 10 ccm Aceton und 10 ccm Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr 3 Tage bei 0° stehen. Das Rohr wird von Zeit zu Zeit geschüttelt. Man gast den Schwefelwasserstoff ab, spült den Rohrinhalt mit Aceton auf eine Nutsche und erhält so 3.2 g olivgrüne Kristalle (67%).

9. **1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-tetramethylester (8, R = CH₃)**: 105 g **2** werden mit 250 ccm *Methanol* 5 Min. gekocht. Nach Abkühlen und Absaugen erhält man 16 g **9**. Das tiefbraune, stark saure, methanol. Filtrat stellt man durch Zugabe von Na-Methylat-Lösung schwach alkalisch und saugt nach Abkühlen vom entstandenen Natriumchlorid ab. Dabei kristallisieren aus dem Filtrat 7 g hellgelbe Nadeln, aus *Methanol* Schmp. 126–127°.

$C_{12}H_{12}O_8S_2$ (348.4) Ber. C 41.4 H 3.45 S 18.4 4 OCH_3 35.7

Gef. C 41.4 H 3.5 S 18.6 OCH_3 35.5

Mol.-Gew. 338 (osmometr. in Benzol)

Äquiv.-Gew. Ber. 87 Gef. 84 (alkalische Hydrolyse).

10. *Alkalische Hydrolyse des 1.4-Dithiin-tetracarbonsäure-tetramethylesters (8, R = CH₃) und des 1.4-Dithiin-tetracarbonsäure-di-thioanhydrids (9) zum Dinatrium-Salz der Tetracarbonsäure C₄H₄O₂S₂(CO₂H)₄*

a) 3.3 g des *Tetramethylesters 8* werden mit 20 ccm 2*n* NaOH 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Die abgekühlte gelbe Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei Nadeln auskristallisieren (1 g). Nach Umkristallisieren aus Methanol färbt sich die hellgelbe Verbindung beim Trockensaugen rötlich; die diese Färbung verursachende Substanz bildet sich nur auf der Oberfläche der Kristalle und kann durch Methanol leicht abgewaschen werden. Zur Analyse trocknet man die methanolfeuchten Kristalle und bewahrt sie unter Stickstoff auf.

Na₂C₈H₆O₁₀S₂ (372.3) Ber. C 25.9 H 1.6 S 17.2 Na 12.4

Gef. C 25.7 H 1.6 S 17.5 Na 12.2

Äquiv.-Gew. Ber. 186 Gef. 173 (alkal. Hydrolyse)

b) 2.9 g des *Dithioanhydrids 9* werden mit 6.4 g NaOH in 50 ccm Wasser durch Erwärmen auf dem Dampfbad (5 Min.) hydrolysiert. Die orangefarbene Lösung wird i. Vak. auf ca. 20 ccm eingeengt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Man isoliert nach Absaugen und Waschen mit Äthanol ca. 1 g hellgelbe Nadeln, die sich in jeder Hinsicht als identisch mit der unter a) erhaltenen Substanz erweisen.

11. *5.7-Diacetoxy-thieno[3.4-b]-1.4-dithiin-dicarbonsäure-(2.3)-thioanhydrid (10)*: 18 g **9** löst man bei 90° in 250 ccm *Acetanhydrid* und fügt unter Rühren 30 g *Zinkstaub* hinzu. Die Temperatur steigt schnell auf ca. 110°; durch Kühlung wird eine weitere Temperaturerhöhung vermieden. Die Lösung hat sich rot gefärbt. Man saugt nach wenigen Min. ab, wäscht mit *Acetanhydrid* nach und engt das Filtrat weitgehend i. Vak. ein. Die erhaltenen Kristalle werden aus Äthylacetat umkristallisiert. Man erhält 8 g ziegelrote Kristalle. Schmp. 185–190° (unscharf).

IR (KBr): C=O (Ester) 1779, 1212, C=O (Thioanhydrid) 1689, C=C 1565/cm.

C₁₂H₆O₆S₄ (374.5) Ber. C 38.5 H 1.6 S 34.2 2 CH₃CO 23.0

Gef. C 38.6 H 1.7 S 33.2 CH₃CO 20.0

Massenspektrum: Molekül-Ion (M) *m/e* 374, M – CH₂CO 332, M – 2 CH₂CO 290.

12. *1.3.5.7-Tetraacetoxy-dithieno[3.4-b:3'.4'-e][1.4]dithiin (11)*: 2 g **10** erhitzt man in 20 ccm *Acetanhydrid* mit 4 g *Zinkstaub* kurz zum Sieden (ca. 140°), saugt die dunkelgelbe Lösung ab, engt das Filtrat i. Vak. auf wenige ccm ein und erhält beim Abkühlen 0.5 g lanzettenförmige Kristalle. Schmp. ca. 240° (Zers.).

IR (KBr): C=O 1779, 1205 (Schulter), C=C 1563/cm.

C₁₆H₁₂O₈S₄ (460.6) Ber. C 41.6 H 2.6 S 27.84 4 CH₃CO 37.5

Gef. C 41.6 H 2.6 S 27.8 CH₃CO 43.7, 45.4

Massenspektrum: Molekül-Ion (M) *m/e* 460, M – CH₂CO 418, M – 2 CH₂CO 376, M – 3 CH₂CO 334, M – 4 CH₂CO 292.

Dasselbe Produkt erhält man unmittelbar aus **9** mit *Zinkstaub* in *Acetanhydrid* bei 140°.

13. *1.4-Dithiin-tetracarbonsäure-di-thioanhydrid-1-oxid (17)*: 23 g **9** übergießt man mit 250 ccm 98-proz. *Salpetersäure*, erwärmt 10 Min. auf dem Dampfbad, gießt dann die tiefbraune Lösung auf Eis, saugt von der gelben Substanz ab, wäscht mit möglichst wenig Wasser und erhält nach Trocknen im Exsikkator 21 g. Zur Analyse wird aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert.

C₈O₅S₄ (304.4) Ber. C 31.6 H 0.0 S 42.1 Gef. C 31.9 H <0.3 S 41.8

14. *Thiophentetracarbonsäure-di-thioanhydrid (18)*: Man trägt 18 g **17** in 100 ccm siedendes *o*-Dichlorbenzol ein (SO₂-Entwicklung). Nach 10 Min. gießt man die Lösung in 300 ccm Cyclohexan und erhält 14 g gelbe Kristalle. Aus Aceton Schmp. 228–231° (Zers.).

C₈O₄S₃ (256.3) Ber. C 37.5 H 0.0 S 37.5 Gef. C 37.4 H 0.4 S 38.5

15. *Thiophentetracarbonsäure* (19)

a) 10 g **18** werden mit 200 ccm konz. *Salzsäure* langsam (zu Beginn Schäumen!) auf 100° erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Nach ca. 15 Min. engt man die durch Filtrieren geklärte Lösung auf etwa 40 ccm ein und erhält beim Abkühlen 8 g Kristalle. Aus Äthylacetat Schmp. 254–260° (Zers.).

$C_8H_4O_8S$ (260.2) Ber. C 37.0 H 1.54 S 12.3 Gef. C 37.6 H 1.6 S 12.4

b) 2 g *1.4-Dithiin-tetracarbonsäure-tetramethylester* (**8**, R = CH₃) kocht man mit 40 ccm konz. *Salzsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß. Die durch Filtrieren geklärte Lösung wird i. Vak. eingeengt. Man erhält 1.1 g Kristalle, aus Äthylacetat Schmp. 248–251° (Zers.).

Gef. C 37.1 H 1.7 S 11.8

Äquiv.-Gew. Ber. 65 Gef. 66

16. *Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester* (**20**): 1.03 g **8**, R = CH₃, werden mit 7 ccm konz. *Salpetersäure* übergossen. Die erhaltene Lösung wird sofort auf Eis gegeben, der gebildete Niederschlag nach Absaugen aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.84 g **20**, Schmp. 125–126°.

IR (KBr): C=O (Ester) 1739, 1721, C=C 1541/cm.

$C_{12}H_{12}O_8S$ (316.3) Ber. C 45.5 H 3.8 S 10.2 Gef. C 45.3 H 4.1 S 10.4

[8/66]