

Max Schmidt und Hartmut Schulz

Einfache Synthese von 1.2-Dithioliumsalzen aus Sulfanen und Diketonen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. August 1967)

β-Diketone reagieren in HCl-gesättigten organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur nicht nur mit den reinen Sulfanen H_2S_2 und H_2S_3 , sondern auch mit dem sehr leicht zugänglichen „Rohöl“ (Sulfangemisch H_2S_x mit $x \sim 5$) unter Bildung von 1.2-Dithiolium-Kationen. So wurden die bereits bekannten Ionen 3-Methyl-5-phenyl- (2) und 3.5-Diphenyl-1.2-dithiolium (3) sowie erstmals auch 3.5-Dimethyl- (1) und 3.5-Dimethyl-4-phenyl-1.2-dithiolium (4) präparativ als Perchlorate dargestellt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung von 1 bis 4 beweist nicht nur den aromatischen Charakter der Kationen, sondern zeigt auch bei 1 und 2 eine „long range“-Kopplung zwischen dem H-Atom in 4-Stellung und den Methylprotonen.

In einer Veröffentlichung über Dithioacetylacetonato-Eisen-Komplexe noch nicht aufgeklärter Struktur wird als deren Hydrolyseprodukt u. a. das 3.5-Dimethyl-1.2-dithiolium-Kation (1) als erstes stabiles Dithiolium-Kation mit „rein aliphatischen Substituenten“ beschrieben¹⁾. Dies veranlaßt uns zur Bekanntgabe einiger Ergebnisse, die wir beim Studium der Einwirkung von Sulfanen, H_2S_x , auf organische Verbindungen mit funktionellen Gruppen erhalten haben. Der Zweck dieser Untersuchungen ist es, mit den Sulfanen auch der präparativen organischen Chemie ein nützliches Hilfsmittel für mancherlei praktische Zwecke in die Hand zu geben.

Aufbauend auf Untersuchungen von Bloch und Mitarbb.²⁾ über die Einwirkung von Disulfan auf aromatische Aldehyde konnten Leaver et al.³⁾ 1962 aus β-Diketonen und H_2S_2 in saurem Medium 3-Methyl-5-phenyl- (2) und 3.5-Diphenyl-1.2-dithioliumperchlorat (3), nicht aber die phenylgruppenfreie symmetrische Verbindung 1 darstellen. Wir erhielten nach dem gleichen Verfahren nicht nur 2 und 3 in 80proz. bzw. 75proz. Ausbeute, sondern auch das symmetrische 1 in 55proz. und als weitere Verbindung dieser Art noch 3.5-Dimethyl-4-phenyl-1.2-dithioliumperchlorat (4) in 80proz. Ausbeute.

Da die Reindarstellung und Handhabung des sehr zersetzlichen Disulfans, H_2S_2 , einige experimentelle Schwierigkeiten in sich birgt und etwas Erfahrung erfordert, haben wir die β-Diketone auch mit dem nicht ganz so empfindlichen Trisulfan, H_2S_3 , umgesetzt und dabei ebenfalls, wenn auch in etwas geringeren Ausbeuten, 1,

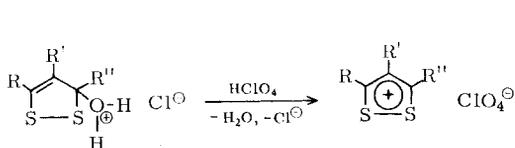
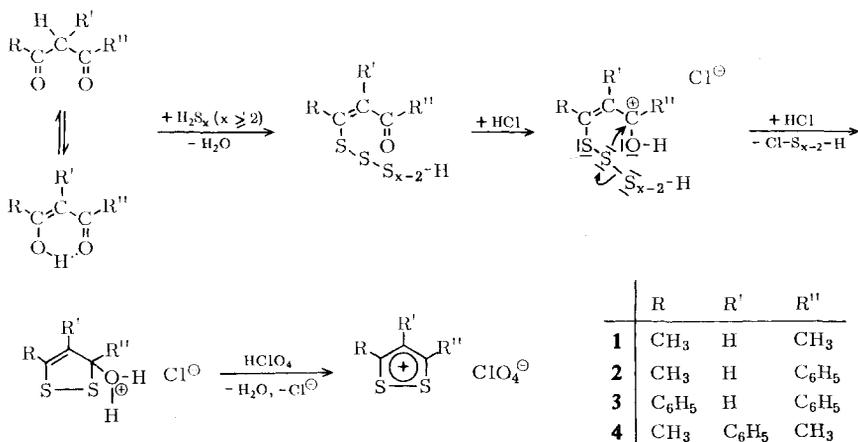
¹⁾ K. Knauer, P. Hemmerich und J. W. D. Voorst, *Angew. Chem.* **79**, 273 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 262 (1967).

²⁾ I. Bloch, F. Höhn und G. Bugge, *J. prakt. Chem.* **82**, 473 (1910).

³⁾ D. Leaver, W. A. H. Robertson und D. M. McKinnon, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 5104.

2 und 3 isolieren können. Aber auch H_2S_3 muß erst in einem nicht ganz einfach zu beherrschenden Crackprozeß aus dem sogenannten „Rohöl“, H_2S_x ($x \sim 4 - 6$), dargestellt werden. Dieses Sulfangemisch selbst ist dagegen sehr leicht aus Natriumpolysulfid und Salzsäure zu erhalten⁴⁾.

Es hat sich gezeigt, daß auch dieses „Rohöl“ mit β -Diketonen die entsprechenden Dithioliumsalsze liefert. Wenn dabei auch die Ausbeuten nicht so gut sind wie mit H_2S_2 oder H_2S_3 , dürfte dieses Verfahren wegen der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials doch ein gewisses präparatives Interesse beanspruchen. Der Reaktionsablauf läßt sich dabei etwa folgendermaßen deuten und skizzieren:



	R	R'	R''
1	CH ₃	H	CH ₃
2	CH ₃	H	C ₆ H ₅
3	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
4	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃



Der 1961 bereits von *Klingsberg*⁵⁾ diskutierte „aromatische“, dem Tropylium-Kation vergleichbare Charakter der 1,2-Dithiolium-Kationen wird u. a. auch durch die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **1** und **4** erhärtet. Beide zeigen in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Lösung bei normaler Auflösung nur zwei Signale (**1**: -160 Hz und -466 Hz, Integralverhältnis 5,8 : 1; **4**: -143 Hz und -420 Hz, Integralverhältnis 5,7 : 5). Dadurch wird die Gleichartigkeit der beiden Methylgruppen in 3,5-Stellung bewiesen, die eine Lokalisierung der Doppelbindungen bzw. der positiven Ladung in den beiden jeweils äquivalenten Sulfonium- und Carbonium-Resonanzstrukturen des 1,2-Dithiolium-Kations ausschließt und damit dessen aromatischen Charakter unterstreicht.

Eine kleine Verbreiterung des Signals des Protons in 4-Stellung von **1** (bei -466 Hz) ließ eine „long range“-Kopplung zwischen diesem Proton und den 6 Methylprotonen in 3- und 5-Stellung über vier Bindungen hinweg vermuten. Deshalb haben wir das Spektrum bei zehnfacher Auflösung erneut vermessen. Theoretisch ist dabei eine Aufspaltung des Signals bei -466 Hz in ein Septett zu erwarten. Gefunden wurde nur

⁴⁾ F. Fehér, W. Laue und G. Winkhaus, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 113 (1956).

⁵⁾ E. Klingsberg, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2934 (1961).

ein Triplett ($J = 0.5$ Hz), das aber durch die Intensitätsverteilung des erwarteten Septetts zu erklären ist — offensichtlich reicht das Auflösungsvermögen des Gerätes hier nicht ganz aus. Das Signal der Methylprotonen in 3- und 5-Stellung spaltet bei der verstärkten Auflösung in ein Dublett mit der gleichen Kopplungskonstanten auf (0.5 Hz), die für eine Kopplung über vier Bindungen hinweg spricht.

2 zeigt bei zehnfacher Auflösung ebenfalls eine „long range“-Kopplung zwischen den Methylprotonen in 3-Stellung (Dublett — 163 Hz) und dem Proton in 4-Stellung (Quartett — 489 Hz). Die Kopplungskonstante beträgt 0.65 Hz. Bei 3 und 4 läßt sich auch bei Spreizung des Spektrums keine Aufspaltung der Signale feststellen.

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur haben wir für die Diskussion der NMR-Spektren zu danken. Die Untersuchungen wurden finanziell vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt.

Beschreibung der Versuche

1. 3.5-Dimethyl-1.2-dithioliumperchlorat (1)

a) Mit $H_2S_2^{4)}$: 5.0 g *Acetylaceton* (0.05 Mol) in 70 ccm *HCl*-gesättigtem Eisessig wurden bei Raumtemp. mit 4.0 g H_2S_2 (0.06 Mol) in 4 g CS_2 versetzt. Nach 3 Tagen wurde ein Teil des Eisessigs bei möglichst wenig erhöhter Temp. i. Wasserstrahlvak. abgezogen und die restliche Lösung mit 70proz. *Perchlorsäure* erwärmt. Auf Zugabe von Äther fiel 1 in grauweißen Kristallen aus, die aus Eisessig umkristallisiert wurden. Ausb. 6.6 g (57%). Die Isolierung des Dithioliumchlorids gelang nicht, da bei Entfernung des gesamten Lösungsmittels Zersetzung eintrat.

b) Mit $H_2S_3^{4)}$: Aus 5.0 g *Acetylaceton* (0.05 Mol) in 70 ccm *HCl*-gesättigtem Eisessig und 4.9 g H_2S_3 (0.05 Mol) in 5 g CS_2 wurden nach einwöchigem Stehenlassen wie unter 1. a) 4.0 g (35%) 1 isoliert.

c) Mit „Rohöl“ H_2S_x ($x \sim 5$)⁴⁾: Aus einer Lösung von 5.0 g *Acetylaceton* (0.05 Mol) in 100 ccm *HCl*-gesättigtem Äther/Schwefelkohlenstoff (1:1) und 10 g „Rohöl“ (0.062 Mol, ber. auf H_2S_5) schied sich während einwöchigen Stehenlassens ein rötliches Öl ab. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wurde das Öl in 20 ccm Eisessig gelöst und, wie bei 1. a) beschrieben, in 1 umgewandelt. Ausb. 4.4 g (38%). Die geringe Löslichkeit des „Rohöls“ in Eisessig bedingt den Wechsel des Lösungsmittels. Schmp. 54–55°.

$C_5H_7S_2]ClO_4$ (230.7) Ber. C 26.03 H 3.06 S 27.79 Gef. C 26.3 H 3.4 S 27.6

1H -NMR⁶⁾: CH_3 s —160 Hz, H^4 s —466 Hz (Integralverhältnis 5. 8 : 1). Bei zehnfacher Auflösung ergeben die Methylprotonen ein Dublett mit $J = 0.5$ Hz; das Proton in 4-Stellung ergibt ein Triplett gleicher Kopplungskonstante. Das durch „long range“-Kopplung zu erwartende Septett wird wegen ungenügender Auflösung nicht gefunden.

UV⁷⁾: λ_{max} 292; 268 nm ($\log \epsilon = 3.91$; 3.76).

Vorsicht! Die unabsichtliche Berührung einiger g 1 auf einem Uhrglas mit einem heißen Spatel führte zu einer heftigen Detonation.

6) Die 1H -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian A 60 bei 60 MHz aufgenommen. In allen Fällen diente Trifluoressigsäure als Lösungsmittel und Tetramethylsilan als äußerer Standard.

7) Die UV-Spektren wurden mit einem Gerät Cary Modell 14 an $5-6 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen in Äthanol (3.5% Perchlorsäurezusatz) ausgeführt.

2. 3-Methyl-5-phenyl-1.2-dithioliumperchlorat (2)

a) Mit H_2S_2 : Eine Lösung von 8.1 g Benzoylacetone (0.05 Mol) in 200 ccm HCl -gesättigtem Benzol wurde bei Raumtemp. mit 5.0 g H_2S_2 (0.076 Mol) in 20 ccm CS_2 vermischt. Nach 3 Tagen wurde vom abgeschiedenen, nur schlecht kristallisierenden Öl dekantiert (Rohausb. an Chlorid: 10 g bzw. 96%), dieses in Eisessig gelöst und die Lösung mit 70proz. $HClO_4$ kurz erwärmt. Ätherzusatz fällte 2 als hellgelbe Nadeln, die aus Äthanol/Äther umkristallisiert wurden. Ausb. 12.0 g (82%).

b) Mit H_2S_3 : Aus 8.1 g Benzoylacetone (0.05 Mol) in 100 ccm HCl -gesättigtem Benzol und 4.9 g H_2S_3 (0.05 Mol) in 10 ccm CS_2 wurden nach einwöchigem Stehenlassen bei Raumtemp., wie bei 2. a) beschrieben, 9.2 g (63%) reines 2 isoliert.

c) Mit „Rohöl“: Aus 8.1 g Benzoylacetone (0.05 Mol) in 160 ccm HCl -gesättigtem Benzol mit 13 g „Rohöl“ (0.08 Mol, ber. auf H_2S_5) wurden nach zweiwöchigem Stehenlassen wie unter 2. a) 4.0 g (27%) 2 isoliert. Schmp. 113–114°.

$C_{10}H_9S_2]ClO_4$ (292.8) Ber. C 41.03 H 3.10 S 21.91 Gef. C 41.4 H 2.9 S 21.8

1H -NMR: CH_3 s –163 Hz, C_6H_5 m –440 Hz, H^4 s –489 Hz (Integralverh. 3 : 5.3 : 1). Nach zehnfacher Auflösung CH_3 d, H^4 q (beide $J = 0.65$ Hz).

UV: λ_{max} 354; 295; 226 nm (log $\epsilon = 4.32$; 3.79; 3.64).

3. 3.5-Diphenyl-1.2-dithioliumperchlorat (3)

a) Mit H_2S_2 : 3.0 g Dibenzoylmethan (13.4 mMol) in 60 ccm HCl -gesättigtem Benzol wurden bei Raumtemp. mit 1.0 g H_2S_2 (15 mMol) in 2 g CS_2 versetzt. Nach 3 Tagen wurden 20 ccm Eisessig zugegeben und das Benzol i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Die Überführung in die gelben Nadeln von 3 erfolgte, wie bei 2. a) beschrieben. Ausb. 3.6 g (76%).

b) Mit H_2S_3 : Aus 3.0 g Dibenzoylmethan (13.4 mMol) in 60 ccm HCl -gesättigtem Benzol und 1.4 g H_2S_3 (14.3 mMol) in 2.8 g CS_2 wurden nach einwöchigem Stehenlassen wie unter 3. a) 2.8 g (59%) 3 isoliert. Schmp. 257–258°.

$C_{15}H_{11}S_2]ClO_4$ (354.8) Ber. C 50.77 H 3.13 S 18.06 Gef. C 50.7 H 3.0 S 17.8

1H -NMR: C_6H_5 m –439 Hz, H^4 s –506 Hz.

UV: λ_{max} 381; 246 nm (log $\epsilon = 4.47$; 3.98).

4. 3.5-Dimethyl-4-phenyl-1.2-dithioliumperchlorat (4)

a) Mit H_2S_2 : Eine Lösung von 2.0 g 3-Phenyl-acetylacetone⁸⁾ (11.3 mMol) in 80 ccm HCl -gesättigtem Benzol wurde bei Raumtemp. mit 2.0 g H_2S_2 (30 mMol) in 2 g CS_2 vermischt. Nach 3 Tagen wurde vom ausgeschiedenen, festen Dithioliumchlorid dekantiert (Rohausb. an Chlorid 2.9 g = 83%, Schmp. 136°), dieses in Eisessig gelöst und mit 70proz. Perchlorsäure in die farblosen Kristalle von 4 umgewandelt, die aus Äthanol/Äther umkristallisiert wurden. Ausb. 2.7 g (77%).

b) Mit „Rohöl“: Aus 2.2 g 3-Phenyl-acetylacetone (12.5 mMol) in 60 ccm HCl -gesättigtem Äther/Schwefelkohlenstoff (1:1) und 8.0 g „Rohöl“ (50 mMol) wurden nach zweiwöchigem Stehenlassen bei Raumtemp. wie unter 4. a) 1.95 g (51%) 4 isoliert. Schmp. 156°.

$C_{11}H_{11}S_2]ClO_4$ (306.8) Ber. C 43.06 H 3.62 S 20.90 Gef. C 43.4 H 3.9 S 20.9

1H -NMR: CH_3 s –143 Hz, C_6H_5 m –420 Hz (Integralverhältnis 5.7 : 5).

UV: λ_{max} 266; 226 nm (log $\epsilon = 3.80$; 3.67).

⁸⁾ C. R. Hauser und R. M. Manyik, J. org. Chemistry 18, 588 (1953).