

Michael Verbeek¹⁾, Hans-Dieter Scharf und Friedhelm Korte

Die Darstellung von Maleinsäure-thioanhydrid. Thermische und photochemische Cycloadditionsreaktionen mit einigen ungesättigten Verbindungen

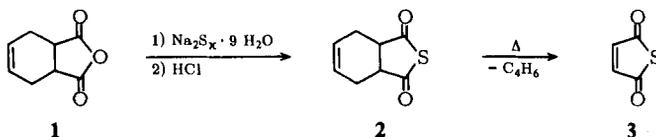
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 17. Januar 1969)

Ausgehend vom 1.2.3.6-Tetrahydro-phthalsäureanhydrid (**1**) wird das analoge Thioanhydrid **2** hergestellt. **2** läßt sich im Sinne einer Retrodienspaltung thermisch in Maleinsäure-thioanhydrid (**3**) und Butadien spalten. Die dienophile Aktivität des Maleinsäure-thioanhydrids ist größer als die des Sauerstoffanalogen. Im Gegensatz zu Maleinsäureanhydrid reagiert das Thioanaloge photochemisch bei Raumtemperatur mit Äthylen ausschließlich zu monomeren Reaktionsprodukten. Kein Copolymeres konnte gefunden werden. Bei der Bestrahlung des Maleinsäure-thioanhydrids in Benzol fanden wir das dem Maleinsäureanhydrid analoge Addukt.

A. Darstellung

Ältere Versuche zur Herstellung von Maleinsäure-thioanhydrid blieben erfolglos²⁾. Wie wir schon kurz berichteten³⁾, gelang es, ausgehend vom leicht zugänglichen 1.2.3.6-Tetrahydro-phthalsäureanhydrid (**1**), ein Verfahren zur Darstellung von **3** zu finden. Aus **1** wird zunächst durch Verreiben mit Natriumsulfid und anschließendes



Ansäuern das bisher unbekannte 1.2.3.6-Tetrahydro-phthalsäure-thioanhydrid (**2**) hergestellt. **2** erstarrt nach Destillation zu farblosen Kristallen. Bei Behandlung mit einer wäßrigen Suspension von Quecksilber(II)-oxid geht es in die bekannte *cis*-1.2.3.6-Tetrahydro-phthalsäure über. Die Carbonylschwingung ist in **2** gegenüber **1** um 70/cm nach kleineren Wellenzahlen verschoben.

Zur Gewinnung des Maleinsäure-thioanhydrids (**3**) wird **2** im Quarzrohr einer thermischen Retrodienspaltung unterworfen. Hierbei erzielt man die besten Ausbeuten

¹⁾ Auszug aus der Diplomarb., Univ. Bonn 1967.

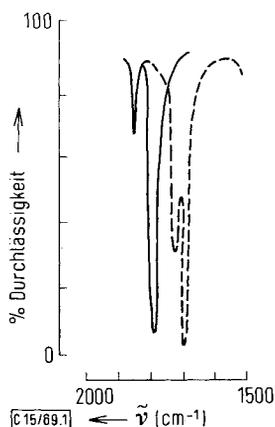
²⁾ R. Mayer, G. Daebritz, G. Ullbrich, H. Werner, G. Ullbricht und K. Gewalt, J. prakt. Chem. **21**, 80 (1963).

³⁾ H.-D. Scharf und M. Verbeek, Angew. Chem. **79**, 870 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 874 (1967).

zwischen 430 und 450°. Bei zu hoher Temperatur läßt sich die Reaktion nicht mehr kontrollieren; es tritt Zersetzung ein. Bei zu niedriger Temperatur ist der Umsatz zu gering. Die Verweilzeit spielt ebenfalls eine große Rolle: Bei hoher Durchflußgeschwindigkeit des Trägergases N_2 tritt wie bei niedriger Temperatur kaum Reaktion ein. Erhöht man die Temperatur, so ist der Umsatz von **2** zwar hoch, aber die Selektivität der Reaktion gering. Bei zu niedriger Durchflußgeschwindigkeit erreicht man keine Selektivität der Spaltung.

Unter optimalen Bedingungen besteht das Reaktionsgemisch aus geringen Mengen Zersetzungsprodukten sowie hauptsächlich aus **2** und **3**, die destillativ getrennt werden. Das zurückgewonnene **2** wird wieder der Spaltung unterworfen.

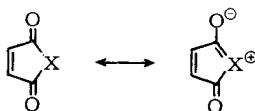
Maleinsäure-thioanhydrid erstarrt zu blaßgelben, durchscheinenden Kristallen, die sich an der Luft verfärben, mit der Zeit braungelb werden und zerfließen. Im IR-Spektrum erscheint die markante Carbonylschwingung mit der für Anhydride typischen Aufspaltung⁴⁾. Beim Maleinsäure-thioanhydrid liegt die Bande mit starker Intensität bei 1690 und die mit schwacher Intensität bei 1730/cm, die entsprechenden Banden des Maleinsäure-anhydrids bei 1780 und 1850/cm (Abbild.). Die Bande mit



Carbonylschwingungen von Maleinsäure-anhydrid und -thioanhydrid.

— — — Maleinsäure-thioanhydrid ————— Maleinsäure-anhydrid

starker Intensität ist also beim Thioanhydrid um 90 und die mit schwacher um 120/cm nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Aufspaltung beträgt in der Schwefelverbindung 40, in der Sauerstoffverbindung 70/cm. Die größere Aufspaltung der Anhydrid-Carbonylbanden des Maleinsäureanhydrids ist nach *Mirone* und



4

⁴⁾ *W. G. Dauben* und *W. W. Epstein*, *J. org. Chemistry* **24**, 1595 (1959); *L. J. Bellamy*, *B. R. Connelly*, *A. R. Philpotts* und *R. L. Williams*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **64**, 563 (1960).

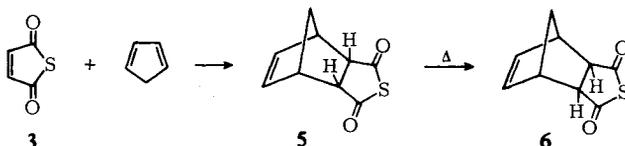
*Chiorboli*⁵⁾ auf die Beteiligung polarer Grenzstrukturen (4) zurückzuführen, da der von den Autoren berechnete Wert für die rein mechanische Kopplung der beiden Carbonylzustatoren bei 40/cm liegt. Daraus folgt, daß im Maleinsäure-thioanhydrid die Beteiligung solcher polarer Resonanzformen gering sein muß. Außer der Analyse, dem IR-Spektrum und dem NMR-Spektrum sichert auch das Massenspektrum die Struktur 3 des Maleinsäure-thioanhydrids.

Während unserer Arbeiten und nach unserer vorläufigen Mitteilung wurden zwei weitere Verfahren^{6,7)} zur Darstellung von Maleinsäure-thioanhydrid veröffentlicht.

B. Diels-Alder-Reaktionen

1. Cyclopentadien

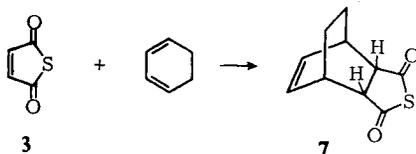
Maleinsäure-thioanhydrid reagiert analog dem Maleinsäureanhydrid als Dienophil, z. B. mit Cyclopentadien zu *endo*-Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-thioanhydrid (5).



Die *endo*-Form wurde in Analogie zu der von *Craig*⁸⁾ gegebenen Vorschrift durch Erhitzen auf 190° und anschließende fraktionierte Kristallisation in die *exo*-Form 6 übergeführt.

2. Cyclohexadien-(1.3)

Um festzustellen, ob Maleinsäure-thioanhydrid (3) oder Maleinsäureanhydrid schneller mit Dienen reagiert, wurde für die Reaktion mit Cyclohexadien-(1.3) die *RG*-Konstante bestimmt. 3 reagiert zu dem erwarteten *endo*-Bicyclo[2.2.2]octen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-thioanhydrid (7).



Wir fanden für eine 1 *m* Lösung in Dioxan bei 50° für Maleinsäure-thioanhydrid (3) eine *RG*-Konstante zweiter Ordnung von $10^8 k = 135000 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$, für Maleinsäureanhydrid von $10^8 k = 73000 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$. 3 ist also das stärkere Dienophil.

5) *P. Mirone und P. Chiorboli*, *Spectrochim. Acta* **18**, 1425 (1962).

6) *T. J. Jennings*, *Amer. Pat.* 3265712 (9. August 1966), *C. A.* **65**, P 12113a (1966).

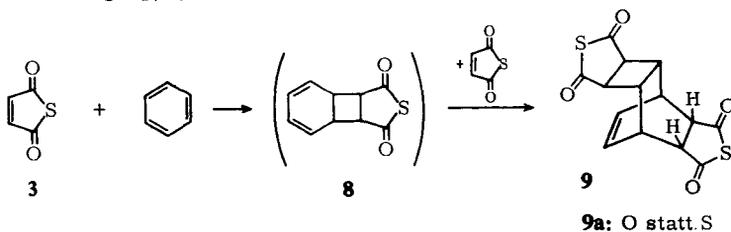
7) *J. Z. Mortensen und S.-O. Lawesson*, *Acta chem. scand.* **22**, 1056 (1968).

8) *D. Craig*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4889 (1951).

C. Photoreaktionen

1. Benzol

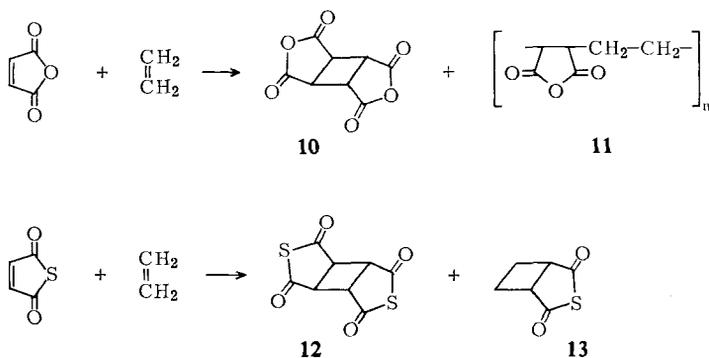
Wie von mehreren Autoren⁹⁻¹²⁾ beschrieben, reagiert Maleinsäureanhydrid mit Benzol unter UV-Bestrahlung zu Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]decen-(9)-tetracarbonsäure-(3.4*exo*;7.8*endo*)-dianhydrid (**9a**). *Raciszewski*¹³⁾ erhält das gleiche Produkt durch Bestrahlen der Lösung mit γ -Strahlen. Bei der UV-Bestrahlung des Maleinsäurethioanhydrids (**3**) unter analogen Bedingungen erhielten wir ein festes Produkt der Zusammensetzung C₁₄H₁₀O₄S₂.



Um festzustellen, ob es sich um das zu **9a** analoge Thioprodukt **9** handelt, wurde das Addukt in wäßriger KOH hydrolysiert, der Schwefel mit HgO entfernt und die nach dem Ansäuern isolierbare Säure mit Diazomethan verestert. Das Produkt erwies sich mit dem beim Abbau von **9a** erhältlichen Tetramethylester als identisch. Bei der Bestrahlung von **3** in Benzol war also Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]decen-(9)-tetracarbonsäure-(3.4*exo*;7.8*endo*)-dithioanhydrid (**9**) entstanden. Hierbei ist die Annahme der *exo.endo*-Konfiguration von *Bryce-Smith*¹⁴⁾ für **9a** übernommen worden.

2. Äthylen

Während Maleinsäureanhydrid mit Äthylen unter Bestrahlen mit UV-Licht bei Raumtemperatur neben geringen Mengen des Dimeren **10** hauptsächlich ein Copoly-



9) H. J. Angus und D. Bryce-Smith, Proc. chem. Soc. [London] **1959**, 326; J. chem. Soc. [London] **1960**, 4791.

10) G. O. Schenck und R. Steinmetz, Tetrahedron Letters [London] No. **21**, 1 (1960).

11) E. Grovenstein jr., D. V. Rao und J. W. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1705 (1961).

12) D. Bryce-Smith, A. Gilbert und B. Vickery, GB-Pat. 986348 (17. 3. 1965).

13) Z. Raciszewski, Chem. and Ind. **1966**, 418.

14) D. Bryce-Smith und B. Vickery, J. chem. Soc. [London] **C 1967**, 390.

meres (**11**) bildet¹⁵⁾, ergibt das Maleinsäure-thioanhydrid unter gleichen Bedingungen nur das monomere Cycloaddukt **13** und geringe Mengen des Dimeren **12** in einer allerdings sehr langsam verlaufenden Reaktion nullter Ordnung¹⁶⁾.

Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Nr. 221, die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 (TMS als innerer Standard), das Massenspektrum mit dem CH 4 der Atlaswerke und das UV-Spektrum mit dem Cary 14 aufgenommen.

1.2.3.6-Tetrahydro-phthalsäure-thioanhydrid (2): 160 g *1.2.3.6-Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid* werden mit 320 g $Na_2S_x \cdot 9H_2O$ verrieben, bis das Gemenge flüssig geworden ist. Da die folgenden Schritte schnell ausgeführt werden müssen, halbiert man die Lösung und gießt einen Anteil in ein 2-l-Becherglas mit 400 ccm konz. Salzsäure und 1 l Eiswasser. Zusätzlich wird von außen mit Eis gekühlt. Sofort extrahiert man nun mit ca. 400 ccm Äther und gießt den Extrakt auf Magnesiumsulfat. Anschließend wird erneut mit ca. 400 ccm Äther extrahiert und die Lösung mit der ersten Ätherlösung vereinigt. Entsprechend verfährt man mit der zweiten Hälfte der Lösung. Die vereinigten Ätherlösungen läßt man einige Zeit trocknen und filtriert vom Magnesiumsulfat ab. Der Äther wird verdampft und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Hierbei schwankt der Sdp. sehr stark, da die Flüssigkeit aus einem heterogenen Gemisch destilliert wird. Die bei 86–100°/0.35–1 Torr übergangende Fraktion wird abgenommen. Die reine Substanz mit Sdp._{0.1} 81–83° erstarrt zu farblosen Kristallen vom Schmp. 29°. Ausb. 75 g (42%).

Carbonylbande im IR: 1710/cm. NMR-Spektrum (CCl₄): τ 4.15; 6.65; 7.5, Flächenverhältnis 1 : 1 : 2.

$C_8H_8O_2S$ (168.0) Ber. C 57.13 H 4.79 S 19.06 Gef. C 57.32 H 4.80 S 19.31

Maleinsäure-thioanhydrid (3) wird in der von *Scharf* und *Zoche*¹⁷⁾ beschriebenen Apparatur hergestellt. Sie besteht hauptsächlich aus einem mit Quarzsplittern gefüllten Quarzrohr (2.5 × 30 cm). Dieses Rohr kann von außen über ein Widerstandsband geheizt werden. Die zu spaltende Substanz wird in das Zersetzungsrohr durch eine Kanüle mittels einer Kolbenspritze eingetragen. Den Kolben treibt ein Elektromotor über ein Getriebe. Außerdem kann das Rohr mit einem Gas gespült werden. 50 ccm (64 g) geschmolzenes **2** werden in den Spritzenzylinder gegeben. Um ein Kristallisieren in dem Zylinder zu verhindern, erwärmt man diesen mit einer Heizlampe. Die Zersetzungstemperatur von 430° kontrolliert man über zwei Thermolemente Fe/Const. Während der Spaltung leitet man getrockneten Stickstoff, dessen Durchflußmenge über einen Rotamesser¹⁸⁾ kontrolliert wird, ein. 2–6 l N₂/Stde. ergeben die besten Werte. Während der 150 Min. Einspritzzeit verfärbt sich das Zersetzungsrohr von Hellgelb nach Dunkelbraun. Das entstandene **3** und das unumgesetzte **2** werden in einer Kühlfalle aufgefangen, das Butadien wird nicht isoliert. **2** wird durch Destillation bei 10 Torr von **3** (Fraktion von 72–100°) getrennt. Man sollte immer ein Trockenrohr mit P₄O₁₀ zwischen Wasserstrahlpumpe und Destillationsapparatur schalten. Der Rückstand besteht aus **2**.

¹⁵⁾ Literaturzusammenstellung der Maleinsäure-Olefin-Copolymeren s. *H.-D. Scharf* und *F. Korte*, Chem. Ber. **98**, 3672 (1965) (dort S. 3674, Fußn. 19 und 20).

¹⁶⁾ *H.-D. Scharf*, Habilitationsschrift, Univ. Bonn 1968.

¹⁷⁾ *H.-D. Scharf* und *G. Zoche*, Chem. Ber. **102**, 2478 (1969), nachstehend.

¹⁸⁾ Rota Apparate- und Maschinenbau, Oeflingen (Baden).

Das Destillat ist *Maleinsäure-thioanhydrid* (**3**). Sdp.₁₀ der reinen Substanz 72–74°. Schmp. 28° (Lit.⁶⁾: 28°). Ausb. 14 g (26%). Setzt man das zur Hälfte wiedergewonnene **2** erneut ein, so beträgt die Gesamtausbeute 40–45%.

UV (in n-Hexan): λ_{\max} 318 (ϵ 620), 230 nm (ϵ 9300).

Das NMR-Spektrum in CDCl₃ zeigt die Protonen als Singulett bei τ 2.8.

IR (in CCl₄): Carbonylbande bei 1690 (st) und 1730/cm (w).

C₄H₂O₂S (114.1) Ber. C 42.11 H 1.77 S 28.10

Gef. C 42.21 H 1.87 S 28.12 Mol.-Gew. 114 (massenspektrometr.)

endo-Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-thioanhydrid (**5**): Der Lösung von 5 g **3** in 100 ccm Äther läßt man bei Raumtemperatur 2.5 g *Cyclopentadien* zutropfen. Durch die stark exotherme Reaktion erwärmt sich der Äther bis zum Sieden. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch eine halbe Stde. unter Rückfluß gekocht. Den Äther verdampft man und kristallisiert die entstandenen Kristalle aus Chloroform um: farblose, lange Nadeln vom Schmp. 134–135°. Ausb. fast quantitativ.

NMR (CDCl₃): τ 8.3; 3.7; 6.55; 6.25, Flächenverhältnis 1 : 1 : 1 : 1.

IR (in CCl₄): Carbonylbande bei 1700/cm.

C₉H₈O₂S (180.2) Ber. C 60.00 H 4.44 S 17.78 Gef. C 60.34 H 4.49 S 17.71

exo-Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-thioanhydrid (**6**): Die *endo*-Form **5** wird im geschlossenen Rohr 8 Stdn. auf 190° erhitzt. Das entstandene Öl läßt man kristallisieren. Die Kristalle bestehen aus der *endo*-Form. Das zurückbleibende Öl besteht hauptsächlich aus der *exo*-Form neben *endo*-Form und Zersetzungsprodukt. Man sublimiert an einen Kühlfinger und erhält die *exo*-Form, indem man aus dem Sublimat die *endo*-Form gaschromatographisch abtrennt (SE 52 Säule, 2 ft., Trägergas H₂ 60 ccm/Min., Temp. 120°, Retentionszeit 6½ Min.). Schmp. 59–61°.

NMR (CDCl₃): τ 8.3; 3.7; 6.6; 6.8.

endo-Bicyclo[2.2.2]octen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-thioanhydrid (**7**): Zur Lösung von 0.5 g **3** in 10 ccm Dioxan gibt man 0.4 g *Cyclohexadien-(1.3)*, kocht 3 Stdn. unter Rückfluß und verdampft anschließend das Dioxan. Die entstandenen Kristalle werden i. Vak. sublimiert. Sie sind farblos. Schmp. 81–82°. Ausb. fast quantitativ.

NMR (CDCl₃): τ 3.8; 6.8; 8.5, Flächenverhältnis 1 : 2 : 2.

Carbonylbande im IR bei 1690/cm.

C₁₀H₁₀O₂S (194.3) Ber. C 61.87 H 5.15 S 16.49 Gef. C 61.83 H 5.31 S 16.45

Bestimmung der RG-Konstanten der Diels-Alder-Reaktion des Maleinsäure-thioanhydrids sowie des Maleinsäure-anhydrids mit Cyclohexadien-(1.3): Äquivalente Mengen Dien und Dienophil wurden in je 1 m Lösung in Dioxan angesetzt und in geschlossenen Gefäßen auf konstant 50° gehalten. In gewissen Zeitabständen, anfangs alle 10 Min., später alle 20 Min., wurden Proben entnommen und im Gaschromatographen die Abnahme des Dienophils verfolgt. Für Maleinsäure-thioanhydrid ermittelten wir $10^8 k = 135\,000$ l/Mol·sec bei 50°. Für Maleinsäure-anhydrid unter gleichen Bedingungen $10^8 k = 73\,000$ l/Mol·sec.

*Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]decen-(9)-tetracarbonsäure-(3.4*exo*; 7.8*endo*)-dithioanhydrid* (**9**): Die Lösung von 10.0 g **3** in 120 ccm absol. *Benzol* wird bei Raumtemperatur 19 Stdn. bestrahlt (Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 von Philips). Die Lampe befindet sich in einem wassergekühlten Tauschschacht aus Pyrexglas, der von der Reaktionslösung umgeben ist. Die Lösung wird durch einen Magnetrührer umgewälzt, als Schutzgas dient Argon. Nach

etwa 3 Stdn. beginnen Kristalle auszufallen. Nach 19 Stdn. werden diese abgesaugt und zweimal aus je 75 ccm Dioxan umkristallisiert. Die Kristalle sind jetzt farblos. Schmp. 314°. Ausb. 3.0 g (22%). Carbonylbande im IR (KBr) bei 1680/cm.

$C_{14}H_{10}O_4S_2$ (306.3) Ber. C 54.90 H 3.27 S 20.94 Gef. C 54.92 H 3.44 S 20.79

Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-thioanhydrid (13) und Cyclobutan-tetracarbonsäure-dithioanhydrid (12): Die Lösung von 4 g **3** in 150 ccm Dioxan wird mit der HPK 125 von Philips 48 Stdn. bestrahlt. Während dieser Zeit passiert mittels einer Umwälzpumpe ein Äthylen-Strom die Lösung. Nach dem Verdampfen des Dioxans scheiden sich aus dem dunkelgelben Öl 150 mg farblose Kristalle ab. Schmp. 310°.

IR (KBr): Carbonylbande bei 1690/cm.

NMR (DMSO- d_6): δ 5.9.

$C_8H_4O_4S_2$ (228.0) Ber. C 42.09 H 1.76 S 28.09 Gef. C 42.2 H 1.88 S 28.2

Auf Grund dieser Befunde haben wir dem Produkt die Struktur **12** des dimeren Maleinsäure-thioanhydrids zugeschrieben.

Bei der Destillation des oben beschriebenen Öls gewinnt man 0.5 g (9%) eines farblosen Öls. Sdp._{0.5} 72–78°. Die Substanz kristallisiert bei längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur. Die Kristalle (**13**) schmelzen jedoch unmittelbar oberhalb Raumtemperatur.

NMR (in CCl_4): 2 m im Flächenverhältnis 1 : 2 zentriert bei τ 6.5 und 7.6.

$C_6H_6O_2S$ (142.2) Ber. C 50.67 H 4.25 S 22.55
Gef. C 50.8 H 4.1 S 22.3

[15/69]