

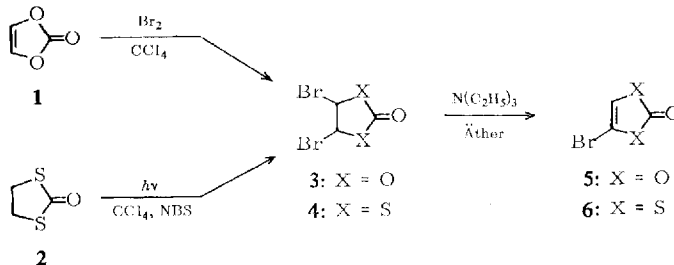
Hans-Dieter Scharf, Wolf-Dieter Busse und Wolfgang Pinske

Notiz über die Darstellung von Monobromvinylencarbonat und Monobromvinylendithiocarbonat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 4. August 1970)

Für das Studium der Reaktivitäten von Vinylencarbonaten bei 2 + 2- und 4 + 2-Cycloadditionen war es für uns interessant, die Titelverbindungen einzusetzen. Da beide Verbindungen bisher noch nicht beschrieben waren, haben wir folgende einfache Synthesen für ihre Darstellung ausgearbeitet:



Ausgehend von Vinylencarbonat (1)^{1,2)} entsteht durch Bromierung das 1,2-Dibrom-äthylencarbonat (3)²⁾. Behandlung mit Triäthylamin in Äther ergibt das gesuchte Monobromvinylencarbonat (5). Die thermische Bromierung von *S,S'*-Äthylen-dithiocarbonat (2)³⁾ mit molaren Mengen *N*-Brom-succinimid in CCl₄ führt nach Mayer⁴⁾ in geringen Ausbeuten zu Monobromäthylendithiocarbonat.

Wir fanden nun, daß bei Bestrahlung von 2 in CCl₄ in Gegenwart eines Überschusses von NBS zu 72% ein Dibromäthylendithiocarbonat (4) gebildet wird. Dessen Behandlung mit Triäthylamin in Äther ergibt das gesuchte Monobromvinylendithiocarbonat 6 in Ausbeuten über 80%.

Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Das IR-Spektrum von 5 wurde mit dem Perkin-Elmer Nr. 221 aufgenommen, während die übrigen IR-Spektren mit dem Leitz-Spektralphotometer Modell III G gemessen wurden. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 (TMS als innerer Standard) erhalten.

4,5-Dibrom-2-oxo-1,3-dioxolan (1,2-Dibrom-äthylencarbonat, 3) wurde dargestellt nach l.c. 1,2).

4-Brom-2-oxo-1,3-dioxol (Monobromvinylencarbonat, 5): Zur siedenden Lösung von 24,6 g (0,1 Mol) 3 in 100 ccm absol. Äther läßt man innerhalb von 3 Stdn. 10,1 g (0,1 Mol) trockenes Triäthylamin in 20 ccm absol. Äther tropfen, kocht weitere 24 Stdn. unter Rückfluß und trennt die braune Lösung durch Filtration vom festen Triäthylaminhydrobromid. Es emp-

1) M. S. Newman und R. W. Addor, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1263 (1953); K. W. Johnson und T. L. Patton, J. org. Chemistry **25**, 1042 (1960).

2) M. S. Newman und R. W. Addor, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3789 (1955).

3) C. G. Overberger und P. V. Bonsignore, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5427 (1958).

4) R. Mayer und B. Gebhardt, Chem. Ber. **97**, 1298 (1964).

fiehlt sich, längere Reaktionszeiten zu vermeiden, da sich dann die Ausbeuten von **5** verringern. Nach mehrmaligem Waschen des Hydrobromids mit absol. Äther vereinigt man die ätherischen Phasen, dampft den Äther ab und destilliert den braunen Rückstand i. Wasserstrahlvak. Die bei 60–65°/11 Torr übergehende Fraktion ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei Raumtemp. nach kurzer Zeit zu farblosen Kristallen erstarrt. Der Rückstand besteht aus **3**, das erneut eingesetzt werden kann. Ausb. 6.6 g (40%), Schmp. 40.5°.

IR (CCl₄): Carbonylbanden bei 1865 (st), 1845 (w) und 1833/cm (w).

¹H-NMR (CCl₄): Singulett bei τ 2.83.

C₃HBrO₃ (165.0) Ber. C 21.80 H 0.61 Br 48.60 Gef. C 22.09 H 0.17 Br 48.70

2-Oxo-1,3-dithiolan (S,S'-Äthylen-dithiocarbonat, 2): Die ursprüngliche Darstellungsmethode von *Overberger*³⁾ wurde in folgender Weise verbessert: Zu 216 g (1.0 Mol) gelbem HgO, durch kräftiges Rühren in 1200 ccm Wasser suspendiert, werden auf einmal 75 g (0.55 Mol) *2-Thioxo-1,3-dithiolan (Äthylentrithiocarbonat)* in 250 g (2.5 Mol) Acetanhydrid gegeben. Innerhalb der ersten 10 Min. steigt die Temperatur bis auf 80°, und ein schwerer weißer Niederschlag fällt aus. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend heiß filtriert. Die essigsäure Lösung wird über Nacht mit ca. 1 l Äther perforiert und die ätherische Lösung mit NaHCO₃ in Wasser bis pH 6.0 neutralisiert, abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Der Äther wird abgezogen und der ölige Rückstand mit etwas Äthanol versetzt. **2** fällt beim Abkühlen in farblosen Nadeln aus. Die Mutterlauge enthält noch viel Produkt und wird über A-Kohle gereinigt und aufgearbeitet. Ausb. 76 g (63%) (55% nach *Overberger*), identisch mit dem Produkt von *Overberger*³⁾. Schmp. 35° (aus Äthanol).

IR (CHCl₃): Carbonylbanden bei 1633, 1666, 1720/cm.

¹H-NMR (CCl₄): Singulett bei τ 6.28.

4,5-Dibrom-2-oxo-1,3-dithiolan (S,S'-[1,2-Dibrom-äthylen]-dithiocarbonat, 4): Unter Rühren läßt man auf 20 g (0.166 Mol) **2** 89 g (0.5 Mol) *N-Brom-succinimid* in 750 ccm CCl₄ unter Rückfluß bei Bestrahlung mit der UV-Lampe Q 600 der Firma Hanau so lange einwirken, bis das entstandene Succinimid an der Oberfläche schwimmt. Nach etwa 3–4 Stdn. wird heiß abfiltriert und aus dem dunkelroten Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand bleibt eine hellgelbe Substanz. Aus Äthanol farblose grobe Nadeln, Ausb. 34.5 g (72%), Schmp. 107° (aus Äthanol).

IR (KBr): Carbonylbanden bei 1685, 1745/cm.

¹H-NMR (CDCl₃): Singulett bei τ 3.68.

C₃H₂Br₂OS₂ (278.0) Ber. C 12.97 H 0.72 Br 57.55 S 23.00

Gef. C 13.18 H 0.75 Br 56.85 S 22.85

4-Brom-2-oxo-1,3-dithiol (S,S'-Monobromvinylen-dithiocarbonat, 6): Zur Lösung von 15 g (53 mMol) **4** in 300 ccm Äther werden innerhalb 1 Stde. unter Rühren in der Siedehitze 16.9 ccm (60 mMol) *Triäthylamin* in 50 ccm Äther getropft. Das Gemisch wird über Nacht weitergerührt und erhitzt. Anschließend wird vom ausgefallenen Ammoniumsalz abfiltriert, der Äther abdestilliert und der bräunliche feste Rückstand aus absol. Äthanol und Petroläther (40–80°) umkristallisiert. Die Temperatur darf dabei nicht über 50° ansteigen, da sonst Zersetzung eintritt. Ausb. 8.8 g (83%), Schmp. 64° (aus Äthanol).

IR: Carbonylbanden bei 1640, 1670, 1710/cm.

¹H-NMR (CDCl₃): Singulett bei τ 3.16.

C₃HBrOS₂ (278.0) Ber. C 18.29 H 0.52 Br 40.61 S 32.46

Gef. C 18.26 H 0.62 Br 40.55 S 32.28