

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

105. Jahrg. Nr. 4

S. 1093—1464

*Walter Ried und Wolfram Ochs*<sup>1)</sup>

Elektrophile Addition von Dischwefeldichlorid an Alkine, 1

## Umsetzung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit Dischwefeldichlorid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 18. November 1971)

Dischwefeldichlorid addiert sich an Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**1**) unter Dimethylformamidkatalyse und bildet das Disulfid **2**, dessen Chloratome durch Basen unter Bildung von **3**, **4** und **5** substituiert werden können. Das Dithiin **5** erleidet bei der Thermolyse unter Abspaltung von Schwefel Ringverengung zum Thiophen **6**.

**Electrophilic Addition of Disulfur Dichloride (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to Alkynes, 1**

**Reaction of Dimethyl Acetylenedicarboxylate with Disulfur Dichloride**

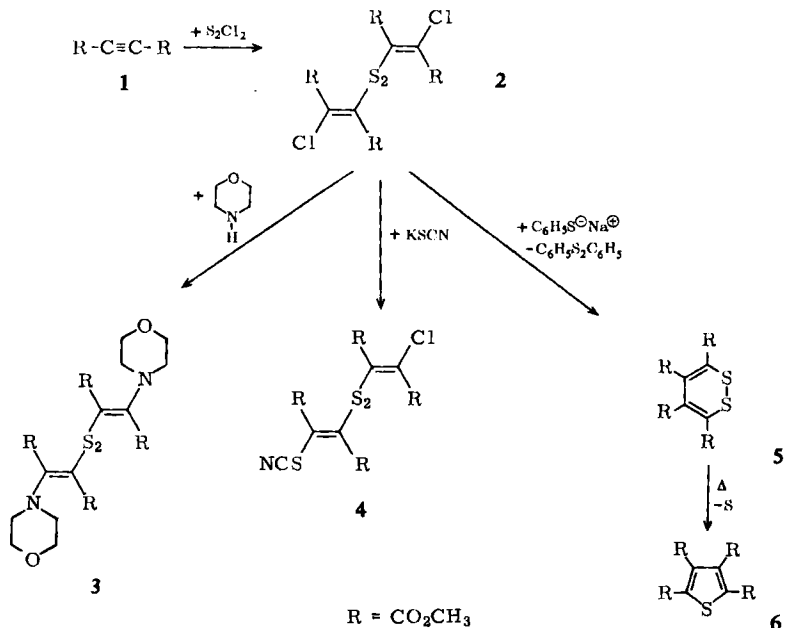
Disulfur dichloride adds to the triple bond of dimethyl acetylenedicarboxylate **1** in dimethylformamide, which serves as a solvent and a catalyst, and affords the disulfide **2**. The chlorine atoms of **2** can be substituted by nucleophilic agents to form **3**, **4** and **5**. On pyrolysis the dithiin **5** loses sulfur and yields the corresponding thiophene **6**.

Nach unserer Kenntnis gibt es bisher in der Literatur keine Hinweise über die Reaktion von Dischwefeldichlorid mit Alkinen. Die unter 1:1-Addukt-Bildung verlaufende Umsetzung gelingt in absol. Dimethylformamid, das als Lösungsmittel wie auch als Katalysator fungiert. Setzt man andere übliche Lösungsmittel ein oder arbeitet man mit den reinen Komponenten, so erhält man in einem Falle die Edukte unverändert zurück, im anderen Falle nach 5–10 Tagen etwa 30% Produkt. Der katalytische Effekt von Dimethylformamid ist unverkennbar, da in ihm alle Reaktionen wesentlich schneller und zum Teil stark exotherm verlaufen. Man erhält sowohl

<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation *W. Ochs*, Univ. Frankfurt/M.

Disulfide als auch unter Abspaltung von Schwefel Sulfide. Aufgrund umfangreicher Untersuchungen an vergleichbaren, ähnlichen Systemen kann eine *trans*-Addition<sup>2-12</sup> von Dischwefeldichlorid als wahrscheinlich angenommen werden.

Auf diesem Wege entsteht aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester (1) und Dischwefeldichlorid das Disulfid 2, das im IR-Spektrum die erwarteten Absorptionen ( $\nu_{\text{CH}_3}$  2960, 1430–1440,  $\nu_{\text{CO}}$  1730,  $\nu_{\text{C}-\text{C}}$  antisymm. 1570,  $\nu_{\text{CO}_2\text{CH}_3}$  1240–1270/cm) zeigt und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei scharfe Signale für die Methylprotonen der Esterfunktionen bei  $\tau$  s 6.29 (6H) und s 6.22 (6H) enthält. Die Aufspaltung in zwei Signale ist leicht erklärbar durch die paarweise verschiedene chemische Umgebung der Methylgruppen. Die normalerweise reaktionsträgen Chloratome sind stark aktiviert durch die elektronenanziehende Wirkung der Esterfunktionen und lassen sich durch Morpholin sowie durch Kaliumthiocyanat unter Bildung der Disulfide 3 und 4 substituieren. Beim Versuch, durch Temperaturerhöhung und einen zehnmolaren Überschuß an Kaliumthiocyanat auch das zweite Chloratom in 4 zu ersetzen, trat sofort Verharzung zu braunen Produkten unbekannter Zusammensetzung ein.



- 2) T. J. Barton und R. G. Zika, J. org. Chemistry **35**, 6, 1729 (1970).
- 3) W. J. Orr und N. Kharasch, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1201 (1956).
- 4) A. J. Havlik und N. Kharasch, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1207 (1956).
- 5) G. H. Schmid und M. Heinola, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3466 (1968).
- 6) S. N. Lewis und W. D. Emmons, J. org. Chemistry **31**, 3572 (1966).
- 7) F. Lautenschläger, J. org. Chemistry **33**, 2620 (1968).
- 8) F. Lautenschläger, J. org. Chemistry **33**, 2627 (1968).
- 9) V. Caló, G. Scorrano und G. Modena, J. org. Chemistry **34**, 2020 (1969).
- 10) V. Caló, G. Scorrano und G. Modena, J. chem. Soc. London C **1968**, 1339.
- 11) V. Caló, G. Scorrano und G. Modena, J. chem. Soc. London C **1968**, 1345.
- 12) V. Caló, G. Scorrano und G. Modena, Gazz. chim. ital. **98**, 545 (1968).

Wir nehmen an, daß die Substitution nach einem rasch verlaufenden Additions-Eliminierungs-Mechanismus<sup>13-19)</sup> erfolgt, wobei wahrscheinlich, wie auch Betrachtungen am Kalottenmodell zeigen, die Konfiguration erhalten bleibt.

Einen unerwarteten Verlauf zeigt die Umsetzung von **2** mit Natriumthiophenolat in trockenem Dimethoxyäthan zum 1,2-Dithiin-tetracarbonsäure-tetramethylester (**5**) und Diphenyldisulfid. Der Reaktionsweg zur Bildung von **5** ist ungeklärt, jedoch vermuten wir einen teilweise radikalischen Verlauf, an dem der im Reaktionsmedium vorhandene Sauerstoff teilnehmen könnte. Wir ziehen diese Möglichkeit in Betracht, da beim Arbeiten unter Stickstoff eine Verzögerung der Umsetzung und ein Absinken der Ausbeute beobachtet wurde. Erhitzt man **5** unter Stickstoff über seinen Schmelzpunkt, so tritt unter Abscheidung von elementarem Schwefel und Farbaufhellung eine Ringverengung zu Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester<sup>20)</sup> (**6**) ein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung wissenschaftlicher Geräte. W. Ochs dankt dem *Land Hessen* für ein Promotionsstipendium.

### Beschreibung der Versuche

Die-IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen, Modell 337, an KBr-Preßlingen bei Einwaagen von 1.0–1.6 mg Substanz pro 300 mg KBr aufgenommen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian A-100 (HMDSO als innerer Standard) in Deuteriochloroform gemessen. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät Varian MAT-1B ermittelt, die UV-Spektren mit einem Cary-14-Spektrographen registriert. Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Heizbank ermittelt.

*Bis-[2-chlor-1.2-bis-methoxycarbonyl-vinyl]-disulfid (2)*: Zu einer Lösung von 20 mMol **1** in 1.5 g (20 mMol) *Dimethylformamid* tropft man unter Rühren 10 mMol *Dischwefeldichlorid* so langsam zu, daß 90° nicht überschritten werden, rührt noch 4 Stdn. nach, gießt die orangebraune Masse in Wasser, extrahiert mit Chloroform, wäscht den Auszug mit Wasser neutral, trocknet mit Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und versetzt den orangebraunen, öligen Rückstand mit 150–200 ccm Methanol. Innerhalb von 12 Stdn. fallen farblose Nadeln aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden. Schmp. 152°, Ausb. 2.9 g (70%).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (418.9) Ber. C 34.40 H 2.87 Cl 17.00 O 30.5 S 15.25  
 Gef. C 33.96 H 3.18 Cl 17.5 O 30.1 S 15.09  
 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 418.9321

*Bis-[2-morpholino-1.2-bis-methoxycarbonyl-vinyl]-disulfid (3)*: Zur Lösung von 20 mMol *Morpholin* in 50 ccm absol. Dimethoxyäthan tropft man unter Rühren bei 0° langsam eine Lösung von 5 mMol **2** in 150 ccm absol. Dimethoxyäthan. Die sich sofort gelb färbende Lösung wird nach 4 Stdn. vom ausgefallenen Morpholin-hydrochlorid abgesaugt und am

- <sup>13)</sup> S. Ghersett, G. Lugli, G. Melloni, G. Modena, P. E. Todesco und P. Vivarelli, J. chem. Soc. [London] 1965, 2227.  
<sup>14)</sup> E. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 439–442, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.  
<sup>15)</sup> D. E. Jones, R. O. Morris, C. A. Vernon und R. F. White, J. chem. Soc. [London] 1960, 2349.  
<sup>16)</sup> S. I. Miller und P. K. Yonan, J. Amer. chem. Soc. 79, 5031 (1957).  
<sup>17)</sup> F. Montenari, Bull. Soc. Fac. Chim. ind. Bologna 31, 16 (1958).  
<sup>18)</sup> G. Modena, Ricerca sci. 28, 341 (1958).  
<sup>19)</sup> L. Maioli und G. Modena, Gazz. chim. ital. 89, 854 (1959).  
<sup>20)</sup> O. Scherer und F. Kluge, Chem. Ber. 99, 1973 (1966).

Rotationsverdampfer bei möglichst tiefer Temperatur eingeengt. Das orangegelbe Öl gießt man in Wasser, extrahiert mit Chloroform und wäscht die organische Phase mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat zieht man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und reinigt den Rückstand mit Essigester säulenchromatographisch an Kieselgel. Aus Cyclohexan 1.3 g (50%) gelbe Kristalle vom Schmp. 70–72°.

IR:  $\nu_{\text{CH}_3, \text{CH}_2}$  2850–2950, 1430;  $\nu_{\text{CO}}$  1730;  $\nu_{\text{C-N}}$  1670;  $\nu_{\text{C=C antisymm.}}$  1520;  $\nu_{\text{CO}_2\text{CH}_3}$  1210, 1270;  $\nu_{\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2}$  1110, 960/cm.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau_{\text{CH}_3}$  s 6.43 (6H),  $\tau_{\text{CH}_3}$  s 6.28 (6H),  $\tau_{\text{CH}_2}$  m 6.6–6.3 (16H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$  (520.6) Ber. C 46.15 H 5.43 N 5.38 O 30.70 S 12.3

Gef. C 46.54 H 5.42 N 5.33 O 30.79 S 11.82

[2-Chlor-1.2-bis-methoxycarbonyl-vinyl]-[2-thiocyanato-1.2-bis-methoxycarbonyl-vinyl]-disulfid (4): Zu 20 mMol Kaliumthiocyanat in 100 ccm absol. Dimethoxyäthan tropft man unter Rühren bei 20° eine Lösung von 1 mMol 2 in 100 ccm absol. Dimethoxyäthan. Nach 6 Stdn. Rühren filtriert man die orangegelbe Lösung ab, verdampft das Lösungsmittel und chromatographiert die gelborange gefärbte Masse an Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1). Nach einer Vorfraktion erhält man die gelbe Hauptfraktion, die aus Petroläther (100/140°) 0.25 g (60%) gelbe Nadeln vom Schmp. 124–125° liefert.

IR:  $\nu_{\text{CH}_3}$  2960, 1430;  $\nu_{\text{SCN}}$  2160;  $\nu_{\text{CO}}$  1730, 1750;  $\nu_{\text{C=C antisymm.}}$  1530, 1580;  $\nu_{\text{CO}_2\text{CH}_3}$  1240–1270/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClNO}_8\text{S}_3$  (441.9) Ber. C 35.40 H 2.74 Cl 8.04 N 3.18 O 28.90 S 21.80

Gef. C 35.58 H 2.73 Cl 8.05 N 3.51 O 27.73 S 22.40

1.2-Dithiin-tetracarbonsäure-(3.4.5.6)-tetramethylester (5): Zur Suspension von 10 mMol Natriumthiophenolat in 50 ccm absol. Dimethoxyäthan tropft man bei 0° unter Rühren 5 mMol 2 in 100 ccm absol. Dimethoxyäthan langsam zu. Die gelbe Suspension rührt man noch 2 Stdn. nach, filtriert und engt das Filtrat bei möglichst tiefer Temperatur am Rotationsverdampfer ein. Den orangegelben Rückstand trennt man säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) auf in eine Vorfraktion aus Diphenyldisulfid und die gelbe Hauptfraktion. Aus Methanol/Wasser fällt 5 in langen, gelben Nadeln aus. Ausb. 1.0 g (60%), Zers.-P. 126°.

IR:  $\nu_{\text{CH}_3}$  2960, 1430;  $\nu_{\text{CO}}$  1710;  $\nu_{\text{C=C antisymm.}}$  1560;  $\nu_{\text{CO}_2\text{CH}_3}$  1240–1280/cm.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau_{\text{CH}_3}$  s 6.28 (12H).

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  312 nm,  $\epsilon$  5550. (Die gelbe Farbe wird durch einen schwachen, langwelligen Ausläufer verursacht.)

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}_2$  (348.3) Ber. C 41.39 H 3.45 O 36.75 S 18.40

Gef. C 41.61 H 3.32 O 36.80 S 18.21

Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 347.997

Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester (6): Man erhitzt 1 mMol 5 unter Stickstoff 5 Min. auf 130–135°, läßt die Schmelze erkalten, kocht sie mit 50 ccm Methanol auf und filtriert nach dem Abkühlen vom ausgefallenen Schwefel ab. Nach dem Einengen kristallisiert 6 aus Methanol/Wasser während 12 Stdn. in farblosen Nadeln aus. Ausb. 0.25 g (80%), Schmp. 126–128° (Lit.<sup>20)</sup>: 126°).

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  274 nm,  $\epsilon$  9830.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}$  (316.2) Ber. C 45.60 H 3.81 O 40.50 S 10.15

Gef. C 44.98 H 3.81 O 40.55 S 10.66