

Notiz über die Darstellung der Dihalogenmaleinsäurethioanhydride (Cl, Br, J)

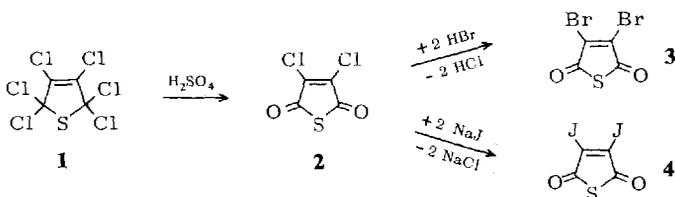
Hans-Dieter Scharf* und Andreas Wittig

Institut für Organische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

Eingegangen am 1. Februar 1973

Für unsere Untersuchungen über die photochemischen (2+2)-Cycloadditionen von Dihalogenmaleinsäurederivaten¹⁾, sowie die elektronische Struktur dieser Cyclophile^{2,3)}, war der Einfluß des Schwefels in den homologen Thiolanhydriden **2**, **3** und **4** von Interesse. Da bisher nur die Stammverbindung, das Maleinsäurethioanhydrid^{4–6)}, sowie das Dichlorderivat **2**⁷⁾ in der Literatur beschrieben war, haben wir für das Dibromderivat **3** und das Dijodderivat **4** präparative Darstellungsverfahren ausgearbeitet.

Auch die von Scherer und Kluge⁷⁾ beschriebene Darstellung von Dichlormaleinsäurethioanhydrid **2** durch Oxidation von Tetrachlorthiophen mit Salpetersäure konnten wir durch die Hydrolyse von Hexachlor-2,5-dihydrothiophen (**1**)⁸⁾ mittels Schwefelsäure ersetzen. Letzteres Verfahren⁹⁾ ist insofern präparativ günstiger als dabei das nach Scherer und Kluge⁷⁾ als Nebenprodukt anfallende Dichlormaleinsäureanhydrid vermieden werden kann.



Der Austausch der Chloratome in **2** gegen Brom gelingt durch HBr in Eisessig. Das Dijodderivat **4** läßt sich aus **2** oder **3** mit Natriumjodid in Aceton gewinnen.

Die für die Verbindungen **2–4** zu erwartenden 21 Normalschwingungen verteilen sich auf die Rassen der C_{2v} -Punktgruppe wie folgt: $8A_1 + 3A_2 + 7B_1 + 3B_2$. Von den $N-1=8$ Valenzschwingungen sind in der Tab. fünf angegeben. Die jeweils antisymm. Valenzschwingungen der Halogenatome sowie die der CO-Gruppe gehören dabei zu den Schwingungen der Rasse B_2 , die jeweils symm. und die $\nu_{C=C}$ zu A_1 . Alle Schwingungen sind IR-aktiv und sehr gut in den Spektren zu erkennen.

1) H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 764 (1965).

2) H.-D. Scharf und H. Leismann, Chem. Ber. **104**, 847 (1971).

3) H.-D. Scharf und H. Leismann, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

4) H.-D. Scharf und M. Verbeek, Angew. Chem. **79**, 870 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 874 (1967), und Chem. Ber. **102**, 2471 (1969).

5) Shell Oil Co. (Erf. T. J. Jennings), US-Pat. 3265712 (1966) [C. A. **65**, 12113a (1966)].

6) J. Z. Mortensen und S. O. Lawesson, Acta Chem. Scand. **22**, 1056 (1968).

7) O. Scherer und F. Kluge, Chem. Ber. **99**, 1973 (1966).

8) H. L. Coumraat, H. D. Hartough und H. D. Norris, J. Am. Chem. Soc. **74**, 164 (1959); siehe auch Socony-Vacuum Oil Co., Inc. (Erf. H. D. Morris und J. H. McCracken), US-Pat. 2504084 (1950) [C. A. **44**, 7884d (1950)].

9) Vorgetragen auf der GdCh-Hauptversammlung in Bonn am 16. 9. 1965.

Tab. Charakteristische IR-Frequenzen (cm^{-1}) der Verbindungen 2–4 (in KBr)

Verb.	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C}-\text{X}_{\text{as}}$	$\nu\text{C}-\text{X}_{\text{s}}$	$\Delta\nu\text{C}-\text{X}$	νCO_{s}	νCO_{as}	$\Delta\nu\text{CO}$
2	1587	865	746	119	1785	1695	90
3	1563	807	719	88	1780	1690	90
4	1515	769	690	79	1775	1680	95

Die relativ hohen Frequenzlagen der antisymm. und symm. $\nu\text{C}-\text{X}$ -Valenzschwingungen im Vergleich zu denen des Dichlor- bzw. Dibromcyclohexens¹⁰⁾ lassen auf einen starken elektronischen Resonanzteil schließen, so daß die Werte von 2 in der Nähe derer des 1,4-Dichlorbutadiens liegen¹¹⁾. Auch die relativ große Aufspaltung der symm. und antisymm. νCO -Schwingungen sprechen für solch einen Effekt¹²⁾.

Experimenteller Teil

Dichlormaleinsäurethioanhydrid (2): 300 g Hexachlorthiolen⁸⁾ und 600 ml konz. Schwefelsäure erwärmt man unter Rühren auf 40°C, wobei ein starker N_2 -Strom durch das Reaktionsgemisch geblasen wird, um den entstehenden Chlorwasserstoff zu vertreiben. Nach etwa 40 min erhöht man die Temp. auf 60°C. Nach ungefähr einer Stunde ist der Stickstoffstrom HCl-frei. Man kühlt das Reaktionsgemisch auf 0–10°C und gießt es auf 1 kg Eis. Das dabei ausfallende Produkt wird abgesaugt und mindestens 24 h über CaCl_2 im Exsikkator getrocknet. Zur Darstellung sehr reiner Substanz wird zunächst einmal aus Petroläther (40–80°C) mit etwas Aktivkohle umkristallisiert und anschließend bei etwa 70°C i. Wasserstrahlvak. sublimiert. Ausb. 160 g (85%). Schmp. 87–88°C (Lit.⁷⁾: 90°C).

$\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ (183.0) Ber. C 26.23 Cl 38.79 S 17.48 Gef. C 26.45 Cl 38.68 S 17.34

Dibrommaleinsäurethioanhydrid (3): Eine Lösung von 30 g 2 in 350 ml trockenem Eisessig wird bei Raumtemp. 2 h lang mit HBr-Gas gesättigt. Danach erwärmt man auf 100°C. Bei dieser Temp. beläßt man das Reaktionsgemisch 10 h, während weiterhin HBr-Gas durch die Lösung strömt. Die lange Reaktionszeit ist erforderlich, um das Gleichgewicht möglichst weit auf die Seite des Dibromproduktes zu verschieben. Anschließend zieht man den Eisessig ab, der Rückstand wird mit wenig Aktivkohle in Chloroform gekocht, die Lösung filtriert und wieder zur Trockne eingedampft. Anschließend sublimiert man i. Wasserstrahlvak. bei 100°C. Danach kristallisiert man aus Chloroform um, wobei zu beachten ist, daß sowohl der Lösungsvorgang als auch das Auskristallisieren lange Zeit beanspruchen. Meistens muß man in die erkaltete Lösung einen Impfkristall geben oder sehr stark unterkühlen (–50°C), damit das Produkt wieder ausfällt. Ausb. 21 g (51%). Schmp. 119–121°C.

$\text{C}_4\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$ (271.9) Ber. C 17.66 Br 58.82 S 11.80 Gef. C 17.66 Br 58.96 S 11.72

Dijodmaleinsäurethioanhydrid (4): 20 g 2 in 600 ml Aceton werden mit 50 g NaJ nicht länger als 6 h unter Rückfluß gekocht. Danach filtriert man vom NaJ und NaCl ab, dampft bis zur Trockne ein und löst das Produkt in viel Chloroform. Zur Entfernung noch vorhandenen Salzes wäscht man mit Wasser und kocht dann mit Aktivkohle. Nach dem Filtrieren engt man auf ein kleines Vol. ein, läßt auskristallisieren und kristallisiert zweimal aus Chloroform um. Ausb. 20 g (50%). Schmp. 175–180°C (Zers.).

$\text{C}_4\text{J}_2\text{O}_2\text{S}$ (365.9) Ber. C 13.11 J 69.94 S 8.73 Gef. C 13.21 J 69.93 S 8.74

¹⁰⁾ G. Chirudoglu, R. Ottinger, J. Reisse und A. Toussaint, Spectrochim. Acta **18**, 215 (1962).

¹¹⁾ M. Avram, I. G. Dinulescu, M. Elian, M. Farcasiu, E. Marica, Gh. Mateescu und C. D. Nenitescu, Chem. Ber. **97**, 372 (1964).

¹²⁾ P. Mirone und P. Chiorboli, Spectrochim. Acta **18**, 1425 (1962).