

Schwefelheterocyclen. XVIII<sup>1)</sup>

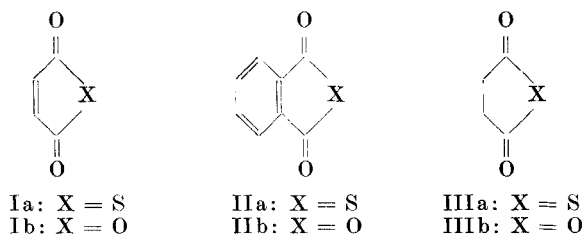
## Notiz über Versuche zur Synthese des Thiomaleinsäureanhydrids und Darstellung von Tetrahydro-thiophthalsäureanhydrid

VON R. MAYER, G. DÄBRITZ<sup>2)</sup>, G. ULLRICH<sup>3)</sup>, H. WERNER<sup>3)</sup>, G. ULBRICHT  
und K. GEWALD

### Inhaltsübersicht

Das bisher unbekannte Thiomaleinsäureanhydrid ließ sich nach keinem der herkömmlichen Verfahren synthetisieren. Als Ausgangsverbindungen dienten Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure, deren Säurechloride, Thiobernsteinsäureanhydrid und das Anthrazenaddukt des Maleinsäureanhydrids. Tetrahydro-thiophthalsäureanhydrid war dagegen glatt zugänglich.

Die mit den Chinonen im  $\pi$ -System isoelektronischen Thiomaleinsäureanhydride sollten in stärkerem Maße als die Sauerstoffverbindungen ein quasichinoides Verhalten zeigen. Interessant wäre der Vergleich des Thiomaleinsäureanhydrids (Ia) mit p-Benzochinon.



Während das relativ stabile Maleinsäureanhydrid (Ib) längst bekannt ist und als aktiviertes Olefin bzw. als Anhydrid zu reagieren vermag, ist überraschenderweise Thiomaleinsäureanhydrid (Ia) noch nicht beschrieben. Das ist um so erstaunlicher, als das Benzoderivat IIa nach zahlreichen Methoden zugänglich ist.

<sup>1)</sup> XVII. Mittel.; R. MAYER, G. HILLER, M. NITZSCHKE u. J. JENTZSCH, *Angew. Chem.*, im Druck.

<sup>2)</sup> Diplomarbeit, Technische Universität Dresden 1961.

<sup>3)</sup> Diplomarbeit, Technische Universität Dresden 1962.

Wir glaubten daher, das bisher unbekannte und für Vergleichszwecke dringend benötigte Ia auf herkömmlichem Wege ohne größeren experimentellen Aufwand synthetisieren zu können, zumal heute für die Synthese cyclischer Thioanhydride leistungsfähige Verfahren zur Verfügung stehen, die von Dicarbonsäuren, Thiosäuren, Anhydriden oder Säurechloriden ausgehen und diese mit Alkalisulfiden,  $P_4S_{10}$  oder Schwefelwasserstoff unter den verschiedensten Bedingungen behandeln<sup>4)</sup>. Es sei aber vorweggenommen, daß die Synthese von Ia nicht gelang.

### Versuche zur Synthese des Thiomaleinsäureanhydrids (Ia)

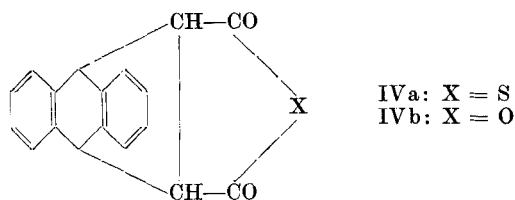
Maleinsäureanhydrid (Ib) reagiert zwar mit  $Na_2S \cdot 9 H_2O$  in stark exothermer Reaktion unter Dunkelfärbung, beim Aufarbeiten wird aber nicht Ia, sondern Maleinsäure oder bei den in der Wärme durchgeführten Versuchen Fumarsäure erhalten. Vergleichsweise entsteht unter diesen Bedingungen in 70proz. Ausbeute Thiophthalsäureanhydrid (IIa) aus II b.

Da Ib etwa 10mal rascher hydrolysiert als III b und Thiobernsteinsäureanhydrid (III a) schon äußerst hydrolyseempfindlich ist, dürfte das gesuchte Ia ebenfalls sehr leicht verseift werden und damit in wäßriger Lösung kaum faßbar sein. Obwohl wir unter den verschiedensten Bedingungen und unter Beachtung obiger Überlegung Maleinsäure, Fumarsäure, deren Säurechloride oder Maleinsäureanhydrid zur Reaktion brachten, war niemals monomeres Ia, sondern nur ein braunes, plastisches hochmolekulares Produkt zu fassen.

Wir versuchten dann, Thiomaleinsäureanhydrid (Ia) durch Dehydrierung von Thiobernsteinsäureanhydrid (III a) zu erhalten. Das hydrierte Analogon von Ia ist schon lange bekannt und wurde von uns in Anlehnung an die Literatur nach modifizierten Verfahren aus III b hergestellt und eingehender charakterisiert<sup>4)</sup>. Es destilliert als blaßgelbe Flüssigkeit bei 130°/30 Torr, schmilzt bei 30–30,5° und spaltet an feuchter Luft Schwefelwasserstoff ab. Wie eindeutig aus den Spektren hervorgeht, liegt es nicht enolisiert als Dihydroxythiophen, sondern weitgehend als Säureanhydrid III a vor. Danach sollte es glatt zum gesuchten Ia dehydrierbar sein, zumal in unserem Arbeitskreis umfangreiche Erfahrungen über die Dehydrierung analoger schwefelhaltiger Heterocyclen vorlagen. Obwohl wir auch hier die verschiedensten Dehydrierungsmethoden einschließlich der katalytischen Dehydrierung anwandten, war in keinem Falle monomeres Thiomaleinsäureanhydrid zu isolieren. Entweder blieb III a unangegriffen, oder es wurde entschweifelt, aufgespalten bzw. in eine braune, plastische Masse verwandelt<sup>4)</sup>.

<sup>4)</sup> Über Einzelheiten der Verfahren vgl. I. c.<sup>2)</sup><sup>3)</sup>.

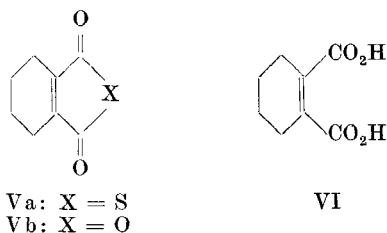
Abschließend seien noch Syntheseveruche von Ia aus dem Anthrazen-Addukt IVb erwähnt, das bekanntlich bei etwa 260° reversibel spaltbar und dessen Ausgangsolefin durch Verdrängung wieder zurückzugewinnen ist. Da Thiobernsteinsäureanhydrid (IIIa) glatt aus IIIb entsteht, sollte auch IVb in IVa umzuwandeln und dieses thermisch oder durch Verdrängung in



das gesuchte Thiomaleinsäureanhydrid (Ia) zu überführen sein. Das Addukt IVb ist aber nur sehr schwer verseifbar, so daß die direkte Überführung in das Thioanhydrid IVa offensichtlich deswegen nicht gelang. Auch war das Dichlorid der zugehörigen Säure nicht aus dem Anhydrid IVb oder der Dicarbonsäure zugänglich. Wir haben daher vorläufig die Versuche zur Synthese von Ia abgebrochen.

### 3,4; 5,6-Tetrahydro-thiophthalsäureanhydrid (Va)

Entweder ist Thiomaleinsäureanhydrid monomer bzw. unter den bisher gewählten Arbeitsbedingungen instabil oder aber aus sterischen Gründen nicht synthetisierbar. Da das Kalottenmodell von Ia ziemlich spannungsfrei ist und Thiophthalsäureanhydrid (IIa) sich leicht bildet, interessierten die Eigenschaften des bisher ebenfalls unbekanntenen Tetrahydrophthalsäureanhydrids (Va).



Für seine Synthese stand das soeben von uns eindeutig strukturell aufgeklärte<sup>5)</sup> O-Analogon Vb zur Verfügung, aus dem sich nach den verschiedensten Verfahren in glatter Reaktion und mit etwa 35proz. Ausbeute das gesuchte Thioanhydrid Va neben der Säure VI herstellen ließ. Va ist relativ stabil, unterliegt aber wie jedes Anhydrid der hydrolytischen Spaltung, wobei nahezu quantitativ die substuierte Maleinsäure VI entsteht, deren

<sup>5)</sup> Noch nicht veröffentlicht, Arbeitskreis von Dr. G. Ulbricht, Dresden.

leichte reversible Cyclisierung in Vb, beispielsweise durch Sublimation bei Wasserbadtemperatur, zur Charakterisierung diene.

Phenylhydrazin eliminiert den Schwefel in Va quantitativ als  $H_2S$ .

1-Chlor-2,4-dinitrobenzol entreißt in Gegenwart von Natriummethylat dem Thioanhydrid Va Schwefel<sup>6)</sup> und ergibt zu etwa 15% Tetranitro-diphenyl-sulfid und zu 50% Tetranitro-diphenyldisulfid.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind unter dem Heitzschmikroskop bestimmt und korrigiert.

#### 3,4;5,6-Tetrahydro-phthalsäurethioanhydrid (Va)

Die beim Verreiben von 40 g (0,24 Mol) 3,4;5,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid (Vb) mit 80 g (0,33 Mol) Natriumsulfid-nonahydrat entstehende dunkelrote Lösung verdünnt man mit 80 cm<sup>3</sup> Wasser und filtriert in 700 cm<sup>3</sup> eisgekühlte 10proz. Chlorwasserstoffsäure. Der sich abscheidende Niederschlag wird sofort abgesaugt und anschließend vorsichtig mit eisgekühlter, verdünnter Natriumkarbonatlösung bis zur Neutralisation im Mörser verrieben, wobei die in einer Nebenreaktion anfallende Säure VI in Lösung geht. Danach wird das ungelöste Thioanhydrid Va abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und mehrmals aus wäßrigem Methanol umkristallisiert. Ausbeute 15,8 g (35% d. Th.). Glänzend weiße Schuppen vom Schmp. 34–35° und eigenartig muffigem Geruch. Leicht löslich in Methanol, Äthanol, Ligroin und Aceton, nur wenig in heißem Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. IR- und UV-Spektren bei G. ULLRICH in l. c.<sup>3)</sup>.

$C_8H_9O_2S$  (168,2) ber.: C 57,12; H 4,79; S 19,07;  
gef.: C 56,93; H 4,86; S 19,31.

Va reagiert mit 2 Mol Resorcin und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure in der Wärme zu einem orangefarbenen festen Produkt, das sich in Alkali hellgrün fluoreszierend löst. Werden  $\alpha$ -Naphthol und Va in Eisessig in der Wärme gelöst, so fällt nach Zugabe von Wasser ein gelbes Moladdukt (1:1) vom Schmp. 35° aus.

#### 3,4;5,6-Tetrahydro-phthalsäure (VI)

a) Aus vorstehendem Ansatz, in dem die beim Filtrieren des Thioanhydrids Va anfallende neutrale Lösung kräftig mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und anschließend mit Äther extrahiert wird. Aus der ätherischen Lösung gewinnt man 18,5 g der Säure VI.

b) Die aus 1 g Va und überschüssiger verdünnter Natronlauge nach kurzem Erwärmen anfallende klare Lösung wird mit konz. Chlorwasserstoffsäure angesäuert und ausgeäthert. Trennung vom Schwefel über das Natriumsalz mit Natriumkarbonatlösung. Ausbeute 0,76 g (78% d. Th.).

VI kristallisiert in weißen Blättchen und schmilzt bei 118–120°. Zur näheren Charakterisierung wurde auf dem Wasserbad langsam sublimiert, wobei das Anhydrid der Säure VI vom Schmp. 72° entstand, das mit authentischem Material in allen Eigenschaften übereinstimmte und im Mischschmp. keine Depression zeigte.

<sup>6)</sup> Vgl. F. REISSERT u. H. HOLLE, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3029 (1911).

**Tetranitrodiphenylsulfid und Tetranitrodiphenyl-disulfid aus Va und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol**

4,1 g Va gibt man zu einer erkalteten Lösung von 0,58 g Natrium in 10 g Methanol und versetzt bei 20° mit 5,05 g in Methanol gelöstem 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol. Nach einer rasch verblassenden Rotfärbung scheidet sich nach kurzem Erwärmen ein intensiv gelber Niederschlag ab, der abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen wird. 2,4;2',4'-Tetranitrodiphenylsulfid läßt sich mit heißem Azeton extrahieren. Ausbeute 1,3 g (etwa 15% d. Th.). Leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 198–201° (aus Aceton).

$C_{12}H_6N_4O_8S$  (366,2) ber.: C 39,32; H 1,65; N 15,33; S 8,75;  
gef.: C 39,46; H 2,05; N 15,43; S 8,38.

Aus dem gelben Extraktionsrückstand gewinnt man durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid 3,2 g (49% d. Th.) 2,4;2',4'-Tetranitro-diphenyldisulfid als gelbes Pulver, das sich zwischen 255–260° unter Braunfärbung zersetzt.

$C_{12}H_6N_4O_8S_2$  (398,4) ber.: C 36,18; H 1,52; N 14,07; S 16,10;  
gef.: C 36,58; H 2,00; N 14,03; S 16,16.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1963.