

Präparative Darstellung von Trithion (1,2-Dithia-cyclopententhion-(3))¹⁾

Von JÜRGEN FAUST und ROLAND MAYER

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Das unsubstituierte Trithion (I) ist durch thermische Schwefelung von 1.2.6.7-Tetra-thiacyclodecan in größeren Mengen und unter bestimmten Aufarbeitungsbedingungen auch sehr rein zugänglich.

Der Grundkörper der zuerst im Arbeitskreis von A. LÜTTRINGHAUS erschlossenen²⁾ 1,2-Dithiolthione-(3), das Trithion (I), wurde erstmals 1947 in 1proz. Ausbeute aus Propen durch Schwefelung erhalten³⁾⁴⁾, vgl. l. c.⁵⁾¹⁹⁾. Später sind weitere Bildungsweisen von I bekannt geworden, die aber keine präparative Darstellung gestatten.

I entsteht bei der Schwefelung folgender, bereits ein C₃-Skelett enthaltender Verbindungen (Ausb.-Angaben in Klammern): Allylmercaptan (Spuren)³⁾, Dipropylpolysulfid (Spuren)⁶⁾, Propylphenylsulfid (Spuren)⁷⁾ und Tetrahydrofuran (0,008)⁸⁾.

Es bildet sich ferner bei der Pyrolyse der Trithioncarbonsäure-(5) (8)⁹⁾ und der Dithioncarbonsäure-(5) (Spuren)¹⁰⁾, bei der Einwirkung von P₄S₁₀ auf das schwer zugängliche Dithion (60)¹⁰⁾ sowie beim Umsatz von P₄S₁₀ und Schwefel mit dem Na-Salz des β -Hydroxyacrylsäureäthylesters (0,9)¹¹⁾. Trithioncarbonsäure-5-amid⁹⁾ liefert mit HNO₂ (3) und mit Bromwasserstoffsäure (32) ebenfalls I.

1) 36. Mittel. über Schwefelheterocyclen und Vorstufen. 35. Mittel.: R. MAYER u. K. SCHÄFER, J. prakt. Chem. **26**, 279 (1964).

2) B. BÖTTCHER u. A. LÜTTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).

3) A. LÜTTRINGHAUS, H. B. KÖNIG u. B. BÖTTCHER, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).

4) B. BÖTTCHER, Dtsch. Bundes-P. 869 799; C. **1953**, 4413.

5) F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH u. R. EMMOTT, J. chem. Soc. London **1953**, 292; Chem. and Ind. **1952**, 714.

6) F. WESSELY u. A. SIEGEL, Mh. Chemie **82**, 607 (1951).

7) H. DAMME, Diplomarbeit, Dresden 1962.

8) J. BORKENHAGEN, Diplomarbeit, Dresden 1962.

9) Veröffentlichung in Vorbereitung.

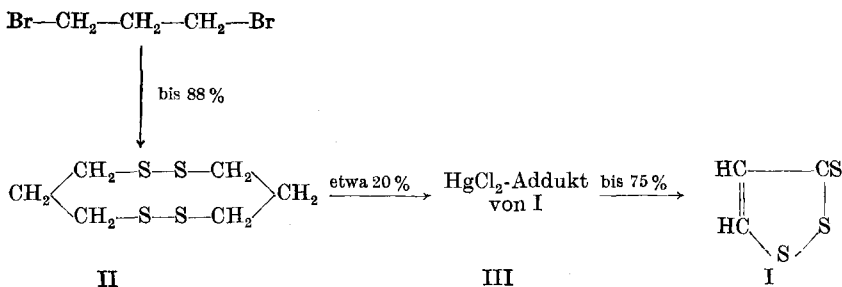
10) R. MAYER u. J. FAUST, Chem. Ber. **96**, 2702 (1963).

11) U. SCHMIDT, A. LÜTTRINGHAUS u. H. TREFZGER, Liebigs Ann. Chem. **631**, 129 (1960).

Weiterhin fällt es bei der Einwirkung von Schwefel auf Acetylen (0,03)⁵⁾ und bei der gemeinsamen Reaktion von Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Enaminen des Acetaldehyds (Spuren)¹²⁾ an.

Nicht isoliert bzw. nachgewiesen werden konnte es bei der Schwefelung von Mesaconsäure¹³⁾ bzw. Isopropylmercaptan³⁾ sowie bei der Behandlung von Propen mit Ammoniumpolysulfid¹⁴⁾ bzw. Acrylsäureäthylester mit Schwefel und P₄S₁₀^{3, 13)}. I ist in Spuren im Weißkohl nachgewiesen¹⁵⁾, aber daraus nicht isolierbar.

Erst durch die Schwefelung von 1,3-Dimercaptopropan¹⁶⁾, seinem cyclischen Tetrasulfid II¹⁷⁾ und von Trimethylentrithiocarbonat¹⁷⁾ im Reagenzglas wurde I in etwas größeren Mengen zugänglich.



Diese an sich sehr leistungsfähige¹⁸⁾ Pyrolyse im Reagenzglas hat den Nachteil, daß das empfindliche I nicht rasch genug aus der heißen Zone (200–350°) gelangt und so größere Verluste unvermeidlich sind. Zudem ist das Verfahren zeitraubend und nicht zur Darstellung größerer Mengen von I geeignet.

Die mit der Schwefelung im Reagenzglas verbundenen Nachteile können umgangen werden, wenn man das schwer flüchtige Tetrasulfid II bei 310 bis 320° mit Schwefel umsetzt und das entstandene Trithion (I) in einem Inertgasstrom kontinuierlich aus der heißen Zone entfernt. Wir verwenden dazu die im experimentellen Teil beschriebene Apparatur, die unter Beachtung obiger Gesichtspunkte aber weitgehend modifiziert werden kann. Da im Vergleich zu anderen Trithionen der Grundkörper verhältnismäßig instabil ist, sind die in der Trithionreihe üblichen Reinigungsmethoden²⁾⁶⁾¹⁹⁾²⁰⁾ und

12) R. MAYER, P. WITTIG, J. FABIAN u. R. HEITMÜLLER, Chem. Ber., **97**, 654 (1964).

13) W. CLEVE, Dissertat., Halle 1950.

14) E. I. du Pont de Nemours u. Co. (M. P. HARTIG), Amer. P. 2 631 166; C. **1955**, 7782.

15) L. JIROUSEK u. L. STARKA, Naturwissenschaften **45**, 386 (1958).

16) R. MAYER u. U. KUBASCH, Angew. Chem. **73**, 220 (1961).

17) TRAN VAN THANG, Diplomarbeit, Dresden 1961; zur Struktur von II vgl. H. BRINTZINGER, M. LANGHECK u. H. ELLWANGER, Chem. Ber. **87**, 320 (1954).

18) R. MAYER u. P. FISCHER, Chem. Ber. **95**, 1307 (1962); R. MAYER, E. HOFFMANN u. J. FAUST, J. prakt. Chem. **23**, 77 (1964).

19) A. LÜTTRINGHAUS u. W. CLEVE, Liebigs Ann. Chem. **575**, 112 (1952).

20) N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim. France **16**, 840 (1949).

Reaktionen⁵⁾¹⁰⁾ nicht ohne weiteres auf I zu übertragen. Während 5-Methyltrithion noch bei 180° destilliert werden kann, zersetzt sich I schon beträchtlich bei langsamer Sublimation um 100°. Kristallisiert man aus heißem Wasser um, treten Zersetzungsprodukte auf. Auch gegen Alkali ist I wesentlich empfindlicher als andere Trithione.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Grundtrithion über das HgCl_2 -Addukt III⁵⁾ aufzuarbeiten. Aus diesem kann I leicht regeneriert werden, wenn man das Quecksilber in Verbindungen überführt (HgS , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, K_2HgJ_4 ⁵⁾), die mit I keine Komplexe bilden.

Unreines Trithion (z. B. das nach l. c.¹⁶⁾ oder aus III mit KJ dargestellte) zersetzt sich nach einiger Zeit beim Stehen zu Schwefel und schwarzen, z. T. unlöslichen Produkten. Es empfiehlt sich daher, I nur in völlig reinem Zustand (wie es beispielsweise aus III und HCN anfällt) oder als HgCl_2 -Addukt (III) aufzubewahren.

Beschreibung der Versuche

1,2-Dithiacyclopententhion-(3) (Trithion) (I)

Schwefelung: 425 g (2 Mol) des nachstehend beschriebenen Tetrathiacyclodecans (II) und 425 g Schwefel werden sorgfältig vermahlen und in der folgenden Apparatur geschwefelt:

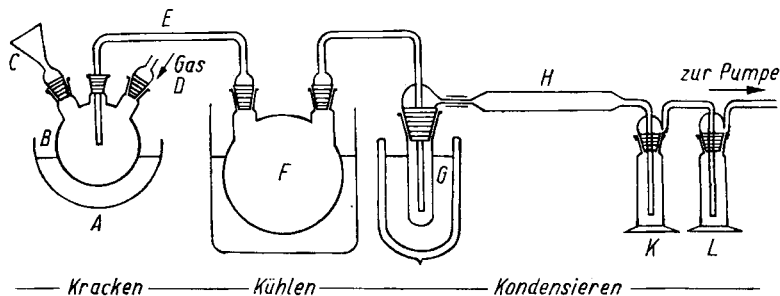


Abb. 1

Im Metallbad A, dessen Temperatur auf 310–320° konstant gehalten wird, taucht der 750-ml-Dreihalskolben B möglichst tief ein. Durch den mittleren Schliff ist lose das Rohr E eingeführt. Der zweite Schliff ist mit einem Pulvertrichter (C) versehen, der dritte mit einem Einleitungsstutzen (D) für Stickstoff. Der 4-Liter-Kolben F wird mit Eis, die Kühlfalle G mit Trockeneis/Methanol gekühlt.

Das Rohr H (Durchmesser 30 mm, Länge 500 mm) ist mit größeren Glaskugeln oder Raschigringen gefüllt. Die 1-Liter-Waschflaschen K und L enthalten je 150 ml Methanol. L ist mit einer Pumpe verbunden, die so zu installieren ist, daß das abgesaugte Gasgemisch nicht durch die Abwasser- oder Abgasleitung in andere Räume gedrückt wird.

Alle Rohrverbindungen in der Apparatur haben ein Lumen von mindestens 15 mm. Zur Schwefelung von II setzt man die Pumpe in Betrieb und stellt einen Gasstrom von etwa 4 Liter pro Min. ein. Dann werden zunächst etwa 2 g des Gemisches von II und Schwefel

durch C gegeben, wobei man den Schutzgasstrom durch D so einstellt, daß gerade noch keine orange Dämpfe aus B austreten. Man gibt nun kontinuierlich das Gemisch von II und Schwefel zu und achtet darauf, daß die sich zersetzende halbflüssige Masse nicht durch E angesaugt wird.

Wenn die Apparatur verstopft ist, unterbricht man die Zugabe, läßt aber Pumpe und Heizbad noch etwa 10 Min. in Betrieb. Der Kolbenrückstand kann dann leicht entfernt werden.

Das sich vor allem in H (!) absetzende, noch sehr unreine Trithion (I) wird in siedendem Chloroform aufgenommen, der in der Waschflasche abgeschiedene Schwefel-Trithion-Niederschlag abfiltriert und erschöpfend mit heißem Methanol extrahiert.

Man vereinigt zum Schluß die I enthaltenden Lösungen, versetzt nach 24 Stunden zur Entfernung von löslichen Schwefelverbindungen mit 25 g gelbem Quecksilber(II)-oxid, rührt 30 Minuten und frittet den Niederschlag ab.

HgCl₂-Addukt (III): Der Hauptteil des Lösungsmittels wird i. Vak. bei 30° Badtemperatur entfernt. Zuletzt destilliert man bei Normaldruck, bis sich im Kolben Kristalle abzuscheiden beginnen. Man gibt dann unter Rühren vorsichtig eine heiße Lösung von 272 g Quecksilber(II)-chlorid in 300 ml Methanol zu, wobei das Reaktionsgemisch heftig zu sieden beginnt. Anschließend erhitzt man noch 30 Min., kühlt ab und filtriert. III wird so lange mit CS₂ extrahiert, bis kein Schwefel mehr in Lösung geht. Ausb. bis 290 g. Gelbes mikrokristallines Pulver vom Zers.-P. 217—220°.

Regenerierung von I aus III:

a) Mit NaCN: Zu jeweils 40,6 g (0,1 Mol) III, 400 ml Chloroform, 2,5 l Wasser und einer Spur Netzmittel tropft man innerhalb von 1 Stunde unter sehr intensivem Rühren bei 25° 13 g Natriumcyanid in 100 ml Wasser. Der pH-Wert der Lösung wird mit 5proz. Salzsäure, später mit 5proz. Natronlauge zwischen 2 und 5 gehalten. Man rührt weiter, bis sich III fast vollständig gelöst hat, filtriert und schüttelt die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Chloroform aus. Die Chloroform-Lösungen werden 30 Min. mit 3 g gelbem Quecksilber(II)-oxid gerührt. Man filtriert wiederum, wäscht mit wenig Wasser, trocknet und entfernt das Chloroform i. Vak. I scheidet sich dabei sehr rein und körnig-trocken in großen Kristallen mit grünbraunem Oberflächenglanz ab, die beim Verreiben gelborange werden. Schmp. 82,5° (korrig.) ohne vorhergehendes Sintern. Ausb. 9,2—10 g. (69—75% d. Th.).

b) Mit Kaliumjodid:

203 g (0,5 Mol) III, 360 g Kaliumjodid, 1,2 l Benzol, 1,5 l Wasser und eine Spur Netzmittel werden 20 Stunden bei 25—30° gerührt. Man trennt die Benzolschicht ab, rührt diese 30 Min. mit 15 g gelben Quecksilber(II)-oxid, filtriert, trocknet und destilliert bei 30° Badtemperatur das Benzol i. Vak. bis auf 40 ml ab. Das abgeschiedene I kann noch aus Methanol umkristallisiert werden. Aus der benzolischen Mutterlauge läßt sich weiteres I durch Versetzen mit Hexan und anschließendes Kühlen gewinnen. Ausb. 40—48 g (60—72% d. Th.). Das orange I vom Schmp. 81—82° ist unreiner als das nach a) gewonnene, kann aber zu Folgereaktionen eingesetzt werden.

1.2.6.7-Tetrathia-cyclodecan(II): In Anlehnung an L. HAGELBERG²¹⁾ gibt man zu einer siedenden Lösung von 1300 g Ammoniumrhodanid in 3,2 l Äthanol und 320 ml Wasser langsam 1615 g (8 Mol) Trimethylenbromid mit der nötigen Vorsicht, da die exotherme Reaktion erst nach einiger Zeit einsetzt. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß wird das Äthanol mit Wasserdampf abdestilliert. In den ersten 3 l, die gesondert aufgefangen werden, löst man 800 g Kaliumhydroxid. Im Destillationsrückstand verbleibt das gelbbraune, ölige Trimethylenrhodanid, das man im Scheidetrichter abtrennt. Unter kräf-

²¹⁾ L. HAGELBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1083 (1890).

tigem mechanischem Rühren läßt man dann dieses Öl langsam in einem 10 l Becherglas zu der oben bereiteten, kalten alkoholischen Kalilauge fließen.

Nach 1 Stunde saugt man den schmutzig-weißen, körnigen Niederschlag ab, wäscht längere Zeit mit fließendem Wasser aus, saugt ab und trocknet i. Vak. über Schwefelsäure²²⁾. Die Substanz enthält dann noch etwa 7% leichter flüchtige Bestandteile.

Man erhitzt zunächst auf etwa 60°, steigert dann die Temperatur vorsichtig und beläßt zum Schluß 5 Stunden bei 130°. Die entweichenden Gase und Dämpfe sind sehr giftig. Die hellbraune Schmelze gießt man dann in möglichst dünner Schicht auf eine geeignete Unterlage und vermahlt die blättrige Masse in der Kugelmühle auf eine Korngröße von etwa 0,25 mm. Man erhält 650–750 g (77–88% d. Th.) bräunliches II.

²²⁾ Ein geeignetes Produkt läßt sich auch nach J. A. BARLTROP, P. M. HAYES und M. CALVIN, J. Amer. chem. Soc. 76, 4348 (1954) erhalten.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1946.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigentell: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreislite 4; Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 249/64