

Organische Schwefelverbindungen. 81<sup>1)</sup>

## Zur Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Phenylacetylen

Von R. MAYER, B. HUNGER, R. PROUSA und A.-K. MÜLLER

### Inhaltsübersicht

Für die präparative Synthese von Phenyl-isotrithion (I) aus Phenylacetylen-Na, Schwefel und Schwefelkohlenstoff ist ein Protonenüberträger erforderlich, wie am Beispiel des Deutero-I (III) mit Aceton-d<sub>6</sub> gezeigt wird. Stärker acide Zusätze bewirken eine Dimerisierung des Mercaptids II zu Benzyliden-phenyl-1,3-dithiol (IV). Die Struktur dieses bildungsbegünstigten Heterocyclus, der u. a. auch bei der Einwirkung von Schwefel auf Enamine des Typs VI als Konkurrenzprodukt des Thioamids VII entsteht, wird durch unabhängige Synthese gesichert. Sekundäre Amine addieren bei Raumtemperatur an II unter Bildung von VII.

### Phenyl-1,3-dithiol-2-thion (I)

Phenylacetylen oder besser Phenylacetylen-Na reagieren mit elementarem Schwefel und Schwefelkohlenstoff zu Phenyl-1,3-dithiol-2-thion (I)<sup>2)</sup>.

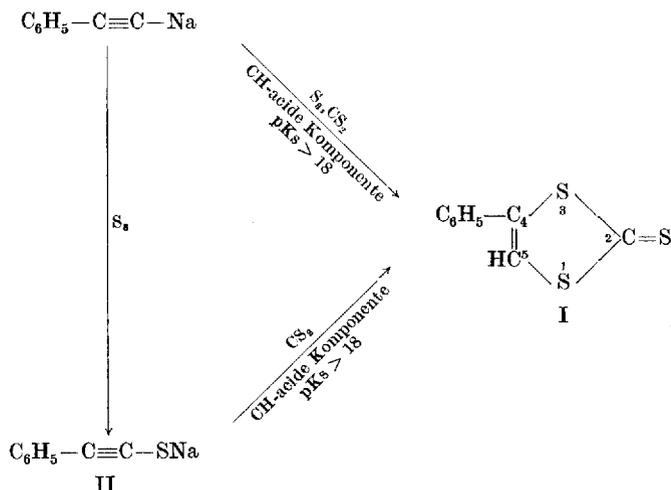
Auch das bei der Einwirkung von Schwefel auf Phenylacetylen resultierende und in der Formelreihe vereinfacht als S<sub>1</sub> geschriebene Mercaptid II<sup>3)</sup> ergibt mit Schwefelkohlenstoff glatt unter Cycloaddition das Isotrithion I<sup>2)</sup>. Diese bei Raumtemperatur ablaufende Synthese, die I leicht zugänglich macht, führt aber nur dann zu einer hohen Ausbeute, wenn man in Gegenwart bestimmter acider Lösungsmittel oder Zusätze arbeitet. Liegen diese im pK<sub>s</sub>-Bereich von 18–25 [z. B. Äthanol (18), tert.-Butanol (19), Aceton (19), Essigsäureäthylester (24), Acetonitril (25)], so erhält man das 1,3-Dithiol-2-thion (I) in 50–60proz. Ausbeute.

Mit steigendem pK<sub>s</sub>-Wert (> 25) nehmen die Ausbeuten an I rasch ab und erreichen z. B. bei Gegenwart von Triphenylmethan (33), Diphenylmethan (35) oder Cumol (37) gerade 8–10% d. Th. Die geringe Acidität die-

<sup>1)</sup> 80. Mitteilung: R. MAYER, G. LABAN u. M. WIRTH, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> R. MAYER, B. GEBHARDT, J. FABIAN u. A. K. MÜLLER, Angew. Chem. **76**, 143 (1964); vgl. R. MAYER u. B. GEBHARDT, Chem. Ber. **97**, 1298 (1964).

<sup>3)</sup> M. SCHMIDT u. V. POTSCHEKA, Naturwiss. **50**, 302 (1963).

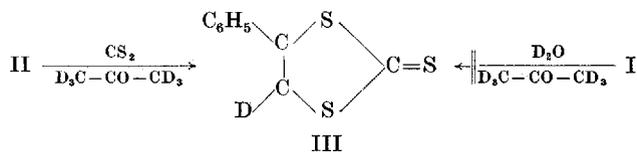


ser Verbindungen scheint demnach für eine ausreichende Protonierung und Cyclisierung nicht zu genügen. Nicht protonierende Lösungsmittel oder Zusätze, auch solche hoher Dielektrizitätskonstante, ergeben kein I, lediglich durch die hydrolytischen Aufarbeitungsbedingungen resultiert gelegentlich etwas Isotrithion I.

Den Beweis dafür, daß die wirksamen Lösungsmittel oder Zusätze an der Reaktion direkt als Protonendonatoren beteiligt sind und der Wasserstoff in Position 4 des Phenylisotrithions I aus der aciden Komponente stammt, erbrachte die Synthese in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Aceton-d<sub>6</sub> als CH-aciden Zusatz: In 56proz. Ausbeute wurde 4-Phenyl-5-deutero-(1,3-dithiol-2-thion) (III) erhalten.

Schon vorgebildetes Phenyl-isotrithion I tauscht unter vergleichbaren Bedingungen weder mit CD<sub>3</sub>-CO-CD<sub>3</sub> noch mit D<sub>2</sub>O das H-Atom in der Position 4 gegen Deuterium aus.

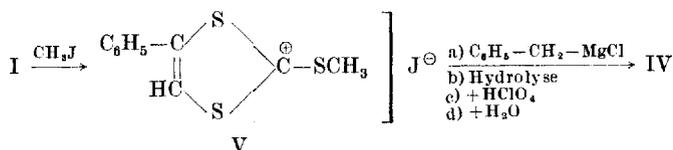
Auch bei der Aufarbeitung eines normalen, deuteriumfreien Ansatzes mit D<sub>2</sub>O statt mit H<sub>2</sub>O entsteht kein Deuterioisotrithion III, sondern ausschließlich Isotrithion I.



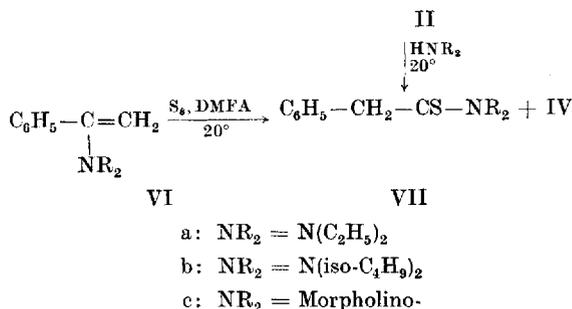
Im stärker sauren Gebiet (pK<sub>s</sub>-Bereich < 18) bildet sich prinzipiell ebenfalls Phenylisotrithion (I), doch tritt eine Konkurrenzreaktion auf, die z. B. schon in Gegenwart von Methanol (16) die Isotrithion-Bildung I weitgehend über-



chlorid, durch Hydrolyse des Zwischenproduktes, Behandeln mit  $\text{HClO}_4$  und Ausfällen mit Wasser synthetisiert:



IV ist sehr bildungsbegünstigt und entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefel auf Enamine des Typs VI, z. B. in Dimethylformamid als Konkurrenzprodukt der Thioamidbildung VII<sup>5) 6)</sup> (WILLGERODT-Reaktion).



Mit IV ist damit ein weiteres Stabilisierungsprodukt dieser speziellen<sup>5) 6)</sup> WILLGERODT-Reaktion aufgefunden worden, dessen Stabilität offensichtlich<sup>4)</sup> auf der Ausbildung des 1,3-Dithiolium-Kations beruht.

Auch bei der Synthese<sup>6)</sup> des 5-Phenyl-trithions aus dem Enamin VI, Schwefel und Schwefelkohlenstoff ist IV, vor allem bei erhöhter Temperatur, Nebenprodukt der Reaktion<sup>7)</sup>. Über die Stellung von IV im Rahmen unserer Schwefelheterocyclen-Synthesen vgl. I. c. <sup>6)</sup>. In diesem Zusammenhang sei erwähnt und im Versuchsteil an einem Beispiel belegt, daß das Mercaptid II bei Raumtemperatur sekundäres Amin addiert und in das Thioamid VII übergeht. Bei  $\text{NR}_2 = \text{Diäthylamin}$  liegt die Ausbeute um 50% d. Th. Bedingt durch die Aufarbeitung mit Wasser—Mineralsäure entsteht wieder das Dimere IV aus unumgesetztem Mercaptid II in etwa 10proz. Ausbeute. Diese unter sehr milden Bedingungen ablaufende Bildung des Thioamids VII hat eine Parallele in der von CARMACK und DE TAR<sup>8)</sup> aufgefundenen Umsetzung von Phenylacetylen, sekundärem Amin (Morpholin) und Schwefel bei etwa  $150^\circ$  zu VII, bei der eine geringe Menge eines nicht näher charakterisierten hochschmelzenden Materials anfällt.

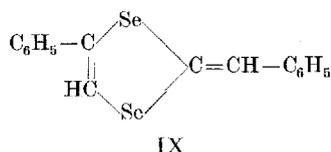
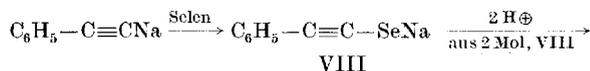
<sup>5)</sup> Vgl. R. MAYER u. J. WEHL, Angew. Chem. **76**, 861 (1964).

<sup>6)</sup> Zusammenfassung: R. MAYER u. K. GEWALD, Angew. Chem., im Druck.

<sup>7)</sup> M. WIRTH, Diplomarbeit, TU Dresden 1965.

<sup>8)</sup> M. CARMACK u. D. F. DE TAR, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2029 (1946).

Ebenso wie Schwefel werden auch Selen und Tellur von Acetyliden angegriffen<sup>9)</sup>. Wir hatten schon früher<sup>10)</sup> Phenylacetylen-Na mit Selen und Schwefelkohlenstoff unter analogen Bedingungen, wie sich I bildet, zum Phenyl-(1-thio-3-selenol)-2-thion umsetzen können. Es war daher naheliegend, das aus Phenylacetylen-Na mit gepulvertem glasigen Selen resultierende Selenid VIII anzusäuern. Tatsächlich entstand in glatter Reaktion, aber wegen des hartnäckig anhaftenden elementaren Sells in nur 14proz. Reinausbeute, das Selenanaloge des Dimeren IV (IX):



IX kristallisiert aus Chloroform in gelben, glänzenden Blättchen, die in einem Intervall von 220—225° schmelzen. In den spektralen Eigenschaften, im Lösungsverhalten und bei der Dünnschichtchromatographie gleicht die Selenverbindung IX dem Schwefelanalogon IV. Auffällig ist die verringerte Lichtempfindlichkeit der Selen- gegenüber der Schwefelverbindung. Während nach den verschiedensten Methoden dargestelltes und gereinigtes IV schon nach kurzer Zeit durch Lichteinwirkung an der Oberfläche blaß orangerot bis rot wird, ist IX in vergleichbarer Zeit noch stabil. Erst bei längerer Lichteinwirkung färbt sich die Oberfläche blaßrot.

Eine analoge Umsetzung mit Tellur gelang nicht.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden unter dem Heitzischmikroskop bestimmt und sind korrigiert. Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte am Gerät CF 4 der Fa. Optica Milano.

### 4-Phenyl-[2-H(1,3-dithiol)]-2-thion (I)

In einen mit Rührer, Tropftrichter, Intensivkühler und Trockenrohr versehenen 300-ml-Dreihalskolben gab man 3,1 g (0,13 Mol) Natriumdraht in absolutem Äther und versetzte tropfenweise mit 13,8 g (0,13 Mol) Phenylacetylen. Nach Abklingen der Wasserstoffentwicklung rührte man, bis das Natriummetall vollständig umgesetzt war, gab zu der grauen Suspension des Phenylacetylen-Natriums unter Rühren langsam 4,3 g (0,13 Mol) (siehe unten!) Schwefel und ließ die exotherme Reaktion abklingen. In das jetzt ockergelbe, breiartige und das Mercaptid II enthaltende Reaktionsgemisch gab man 12—13 g (etwas mehr als 0,13 Mol) Schwefelkohlenstoff und etwa 50 ml oder genau 5,3 g (0,13 Mol) reines Aceto-

<sup>9)</sup> Vgl. L. BRANDSMA u. Mitarb., *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **81**, 583 (1962), **83**, 208, 307 (1964).

<sup>10)</sup> R. MAYER u. A. K. MÜLLER, *Z. Chem.* **4**, 384 (1964).

nitril, wobei man im letzteren Falle noch einige ml absoluten Äther zusetzte. Nach Beendigung der Reaktion erwärmte man kurz oder ließ über Nacht stehen, goß das Gemisch in Wasser und extrahierte den blaßgelben Kristallbrei mit Chloroform oder kristallisierte aus Äthanol um. Ausbeute 14,4–16,4 g (53–60% d. Th.).

Setzt man nur die Hälfte der theoretischen Schwefelmengen zu, erhöht sich die auf Schwefel bezogene Ausbeute auf etwa 65% d. Th. Über die Ausbeute an I bei Gegenwart anderer CH-acider Verbindungen als Acetonitril vgl. Text.

Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 118–119°C (Äthanol), die ab 150°C bei 1 Torr aus der Schmelze unzersetzt sublimieren.

$\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) (in Äthanol): 231 (4,28), 298 (3,51), 318 (3,59), 380 m $\mu$  (4,28).

$C_9H_6S_3$  (210,3) ber.: C 51,39; H 2,85; S 45,73;  
gef.: C 51,36; H 2,97; S 46,00.

Weitere Charakterisierung durch Vergleich mit authentischem Material und Folgereaktionen.

#### 4-Phenyl-5-deutero-[2H(1,3-dithiol)]-2-thion (III)

Wie vorstehend aus jeweils 0,07 Mol Natriumdraht, Phenylacetylen und Schwefel in absoluter ätherischer Lösung und Zugabe von 7 g Schwefelkohlenstoff und 5 g 98proz. Aceton-d<sub>6</sub>. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wurde noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann der Ansatz auf Eis gegossen und der Kristallbrei abgesaugt und gereinigt. Ausbeute 8,8 g (56% d. Th.). Schmp. 118–119°C (Äthanol).

$\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) (in Äthanol): 232 (4,17), 296 (3,43), 318 (3,50), 382 m $\mu$  (4,34). Charakterisierung durch IR-Spektrum, vgl. <sup>11</sup>).

$C_9H_5DS_3$  (211,3) ber.: C 51,16; H, D 3,32; S 45,52;  
gef.: C 51,41; H, D 3,41; S 45,02.

#### 2-Benzyliden-4-phenyl-[2H(1,3-dithiol)] (IV)

a) Aus Natrium-phenyläthynylmercaptid (II)

Natrium-phenyläthynylmercaptid (II), dargestellt aus Phenylacetylen-Natrium und Schwefel wie oben bei I beschrieben, wird in absolutem Äther suspendiert und mit HCl/Äther versetzt, wobei in spontaner exothermer Reaktion vollständige Umwandlung in einen zitronengelben, flockigen Niederschlag erfolgt. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus Chloroform resultieren bei jeweils 0,1-molarem Ansatz unter der Annahme, daß 100proz. Mercaptid II vorgelegen hat, 58% des Dimeren IV.

Analog, aber mit verminderter Ausbeute (25–35%) dimerisieren Äthanol oder Methanol statt HCl/Äther das Mercaptid II zu IV. Zitronengelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 205–207°C (Chloroform). Löslich in Dioxan und Dimethylformamid, mäßig löslich in Benzol, Chloroform und CS<sub>2</sub>, schwer löslich in Aceton, praktisch unlöslich in Methanol, Äthanol, Äther, Wasser und Petroläther.

$\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) (in Dioxan): 242 (4,30), 352 m $\mu$  (4,28).

Analysenbeispiel:

$C_{16}H_{12}S_2$  (268,4) ber.: C 71,60; H 4,51; S 23,89;  
gef.: C 71,44; H 4,35; S 23,39.

## b) Als Konkurrenzprodukt bei der Synthese des Phenyl-isotrithions

Wie bei der Synthese von I beschrieben, aber bei Gegenwart aciderer Verbindungen als Acetonitril. Die in Äthanol unlöslichen Rückstände wurden aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute an IV: 20–50% d. Th. Charakterisierung durch Mischschmelzpunkt und Spektrenvergleich mit authentischem Material.

## c) Aus dem Methojodid V

Zu einer Suspension von 2,4 g des Methojodids V in 30 ml Dioxan gab man äquimolare Mengen einer Benzyl-magnesiumchlorid-Lösung in Äther, rührte 3 Stunden unter Inertgas und ließ die Reaktionsmischung 2 Tage stehen. Danach wurde mit 50proz. wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, das abgeschiedene braune Öl abgetrennt und mit dem Ätherextrakt der wäßrigen Lösung vereinigt. Nach Abziehen des Äthers versetzte man den Rückstand wie üblich mit Perchlorsäure, verdünnte mit Wasser und kristallisierte den gelben Niederschlag aus Dioxan um. Zitronengelbe Blättchen vom Schmp. 205–208 °C. Ausbeute 0,7 g (35% d. Th.). Charakterisierung durch Mischschmp. und Spektrenvergleich mit dem nach a) bzw. b) bzw. l. c. 4) dargestelltem IV.

## d) Aus Enaminen des Typs VI mit Schwefel

23 g 1-Phenyl-1-di-isobutylamino-äthen (VIb), 3,5 g Schwefel und 40 ml Dimethylformamid werden 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und bleiben danach etwa 2 Tage bis zum Auflösen des Schwefels stehen. Nach Eingießen in Methanol resultierten 2 g (15% d. Th.) des zitronengelben IV vom Schmp. 207–208 °C. Charakterisierung durch Vergleich mit authentischem Material.

**2-Methylmercapto-4-phenyl-1,3-dithiolium-jodid (V)**

Aus 5 g Phenylisotrithion I und 50 ml Methyljodid durch 3stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad und Stehen über Nacht. Ausbeute nahezu quantitativ. Orangefarbene, filzige Nadeln vom Schmp. 116–117 °C (Äthanol).

$C_{10}H_9JS_3$  (352,3) ber.: S 27,31; gef.: S 27,13.

**Thioamide des Typs VII**

## a) Phenyl-thioessigsäure-N,N-diäthylamid (VIIa)

Zu einer ätherischen Suspension von 0,07 Mol des Mercaptids II, hergestellt aus 1,7 g Natriumdraht, 7,6 g Phenylacetylen und 2,4 g Schwefel wie oben bei I beschrieben, werden bei Raumtemperatur 5,8 g Diäthylamin zugetropft. Man verdünnt mit Wasser, säuert schwach mit Salzsäure an und schüttelt mit Äther aus. Das dabei ausfallende gelbe Dimere IV [etwa 1 g vom Schmp. 202–204 °C (Chloroform)] wird abgetrennt und die ätherische Lösung aufgearbeitet. Es resultieren 7,2 g (etwa 47% d. Th.) des Thioamids VIIa als Rohprodukt. Die weitere Reinigung [Chromatographie an  $Al_2O_3$  (Chloroform) und mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser] ist mit Verlusten verbunden, gibt aber ein reinweißes bis elfenbeinfarbiges Produkt vom Schmp. 55,5–56,5 °C.

$C_{12}H_{17}NS$  (207,3) ber.: C 69,52; H 8,26; N 6,76; S 15,46;  
gef.: C 69,13; H 8,32; N 6,77; S 15,37.

Die weitere Charakterisierung von VIIa erfolgte durch IR-Spektrum und Hydrolyse mit konz. Bromwasserstoffsäure zu Phenylessigsäure.

## b) Phenyl-thioessigsäure-morpholid (VIIc)

Wie vorstehend unter a) beschrieben mit Morpholin statt Diäthylamin. Ausbeute 24% d. Th. Elfenbeinfarbene Nadeln vom Schmp. 78–79 °C (Methanol-Wasser). Charakterisierung durch Vergleich mit authentischem Material und Analyse.

$C_{12}H_{15}NOS$  (221,3) ber.: C 65,12; H 6,82; N 6,33; S 14,49;  
gef.: C 64,86; H 6,84; N 6,39; S 14,39.

**2-Benzyliden-4-phenyl-[2H(1,3-diselenol)] (IX)**

Zu 0,06 Mol Phenylacetylen-Natrium, dargestellt aus 1,4 g Natriumdraht und 6,3 g Phenylacetylen in absolutem Äther, gab man 4,8 g (0,06 Mol) gemahlene, glasiges Selen und rührte die Mischung etwa 2 Tage. Dabei setzte sich das Selen allmählich, aber nicht vollständig um. Nach Neutralisieren des rohen Selenids VIII und Eingießen in Wasser wurde aus Chloroform umkristallisiert, wobei 2,0 g unumgesetztes Selen zurückzugewinnen waren und 0,9 g (14% d. Th. bezogen auf umgesetztes Selen) des Selenheterocyclus IX resultierten. Blaßgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 220–225 °C (Chloroform).

$\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) (in Dioxan): 242 (4,67), 340 m $\mu$  (4,59).

$C_{16}H_{12}Se_2$  (362,1) ber.: C 53,06; H 3,34;  
gef.: C 53,52; H 3,70.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1966.