

MARKIERTE VERBINDUNGEN XIX (1)

3,4,5-TRICHLOR-1,2-DITHIOLIUMCHLORIDE-(^{36}Cl).

Friedrich Boberg*, Rolf Wiedermann** und Josef Kresse***

*Ehemaliges Institut für Erdölchemie der Techn.Universität Hannover, jetzt Institut für Organische Chemie der Techn.Universität Clausthal, Aussenstelle D-3 Hannover, Am kleinen Felde 30.

**Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen.

***Texas A. & M University, College of Agriculture, Dept. of Biochemistry and Biophysics, College Station, Texas 77843, USA.

Received on January 22nd 1974.

SUMMARY

3,4,5-Trichlor-1,2-dithioliumchloride-(3,5- ^{36}Cl) and -(3,4,5- ^{36}Cl) (1a and 1b) have been prepared from 3,4,5-trichloro-1,2-dithioliumchloride (1) and AlCl_3 -(^{36}Cl) or SbCl_3 -(^{36}Cl). The following reactions prove the labelled atoms: 1a \rightarrow 4,5-dichloro-1,2-dithiacyclopentenone-(3)-(5- ^{36}Cl) \rightarrow 4-chloro-5-(N-methylanilino)-1,2-dithiacyclopentenone-(3); 1b \rightarrow 4,5-dichloro-1,2-dithiacyclopentenone-(3)-(4,5- ^{36}Cl) \rightarrow 4-chloro-5-(N-methylanilino)-1,2-dithiacyclopentenone-(3)-(3- ^{36}Cl). - Exchange of chlorine between 1, hexachloropropene and S_2Cl_2 has been established with ^{36}Cl -labelled compounds.

ZUSAMMENFASSUNG

3,4,5-Trichlor-1,2.-dithioliumchlorid-(3,5- ^{36}Cl) und-(3,4,5- ^{36}Cl) (1a und 1b) werden aus 3,4,5-Trichlor-1,2-dithioliumchlorid und AlCl_3 -(^{36}Cl) oder SbCl_3 -(^{36}Cl) dargestellt. Folgende Reaktionen beweisen die Markierungsorte: 1a \rightarrow 4,5-Dichlor-1,2-dithiacyclopentenon-(3)-(5- ^{36}Cl) \rightarrow 4-Chlor-5-(N-methylanilino)-1,2-dithiacyclopentenon-(3); 1b \rightarrow 4,5-Dichlor-1,2-dithiacyclopentenon-(3)-(4,5- ^{36}Cl) \rightarrow 4-Chlor-5-(N-methylanilino)-1,2-dithiacyclopentenon-(3)-(3- ^{36}Cl). - Chloraustausch zwischen 1, Hexachlorpropen und S_2Cl_2 wird mit ^{36}Cl -markierten Verbindungen nachgewiesen.

Nichtmarkierte Verbindungen werden durch Ziffern, markierte durch Ziffern und Buchstaben gekennzeichnet. Die Verhältnisse der Molaktivitäten werden in Prozent angegeben.

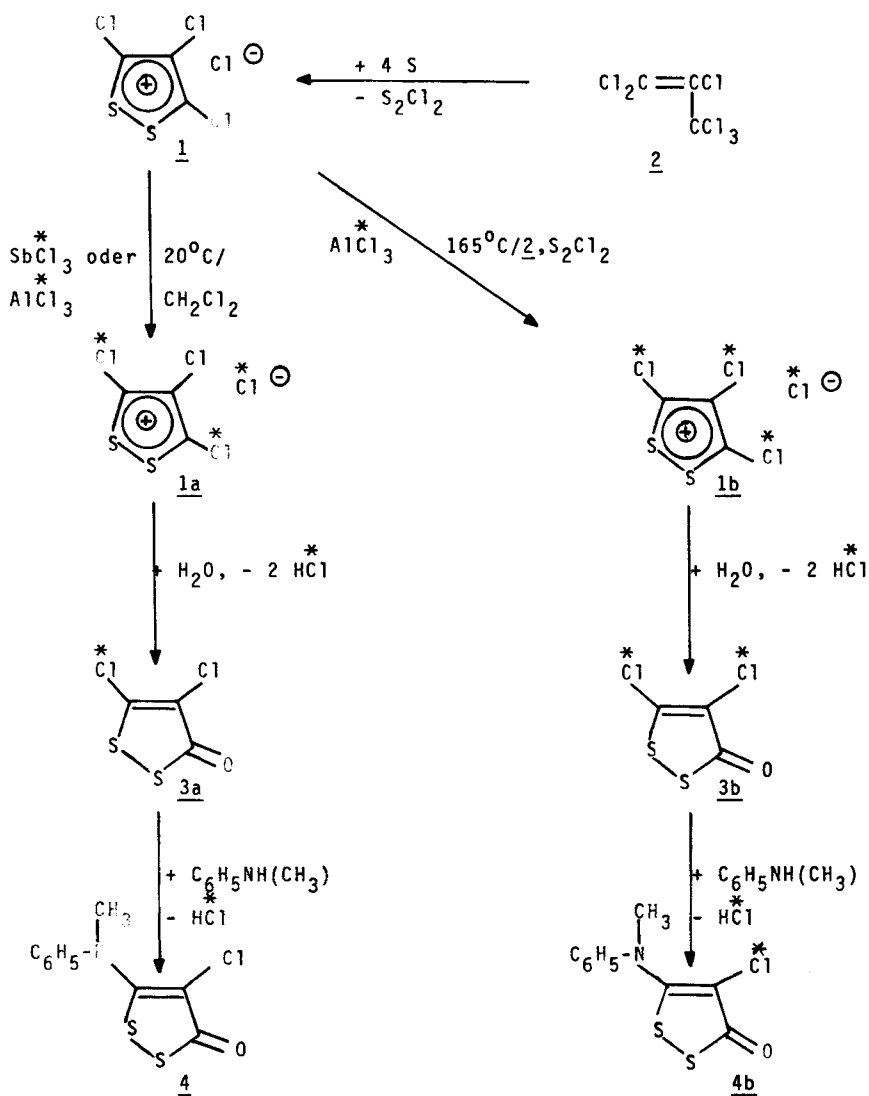
Für Studien zur Ringspaltung des 1.2-Dithiacyclopenten-Systems ⁽²⁾ haben wir 3.4.5-Trichlor-1.2-dithioliumchlorid-(3.5-³⁶Cl) (1a), 3.4.5-Trichlor-1.2-dithioliumchlorid-(3.4.5-³⁶Cl) (1b) und daraus die 4.5-Dichlor-1.2-dithiacyclopentenone-(³⁶Cl) 3a und 3b synthetisiert.

1a wird erhalten aus 1 mit SbCl₃-(³⁶Cl) oder AlCl₃-(³⁶Cl). Der Austausch erfolgt jeweils bei Raumtemperatur in den heterogenen Systemen 1/SbCl₃-(³⁶Cl)/CH₂Cl₂ mit ungelöstem 1 bzw. 1a und

1/AlCl₃-(³⁶Cl)/CH₂Cl₂ mit ungelöstem 1 bzw. 1a und AlCl₃.

1b wird dargestellt durch Umsetzung von Hexachlorproben mit Schwefel und anschließender Umsetzung der Reaktionsmischung mit AlCl₃-(³⁶Cl) bei 165°C.

Die Markierungsorte legen wir nach den relativen Molaktivitäten der in Reaktionsschema 1 genannten Folgeprodukte von 1a und 1b fest. Die Aktivitäten von 1a und 1b streuen stark, weil 1a und 1b im Szintillator-System wenig löslich sind, darin reagieren und tiefgefärbte Lösungen mit großen Löscheffekten liefern. Wir treffen unsere Aussagen deshalb nach den Molaktivitäten der gut löslichen Verbindungen 3a, 3b, 4 und 4b. Nach Reaktionsschema 1 ergeben sich bei jeweils statistischer Verteilung von ³⁶Cl auf die markierten Positionen folgende Verhältnisse der Molaktivitäten:



Reaktionsschema 1: 3,4,5-Trichlor-1,2-dithioliumchloride-(³⁶Cl)
1a und **1b** und Folgeprodukte

$$\underline{3a/1a} = 33.3\%$$

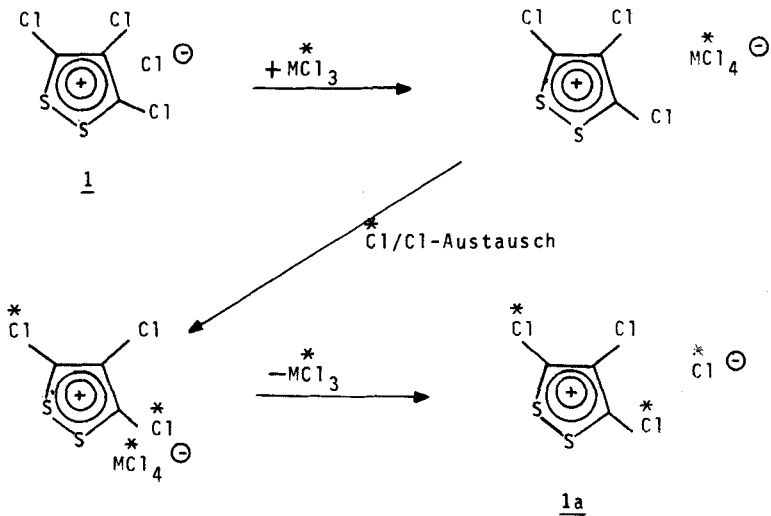
$$\underline{3b/1b} = 50.0\%$$

$$\underline{4/3a} = 0.0\%$$

$$\underline{4b/3b} = 50.0\%$$

Die Fehler der von uns bestimmten Molaktivitäten liegen um $\pm 1\%$. Nach der Fehlerfortpflanzung resultieren dann Fehler unter 2% für die relativen Molaktivitäten, deren Genauigkeit damit ausreichend ist für Rückschlüsse auf die Markierung von 1a und 1b.

Nach MO-Berechnungen sind beim 1,2-Dithiolium-System C-3 und C-5 gegenüber C-4 positiviert (3-5). Die Markierung von 1 am C-3 und C-5 durch die Lewis-Säuren SbCl_3 -(^{36}Cl) und AlCl_3 -(^{36}Cl) steht danach in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen zur endständigen Markierung von Pentachlorpropen (6) und Hexachlorpropen (1,7), für die wir Mechanismen mit dem Chloraustausch an den positivierten



Reaktionsschema 2: Chloraustausch am C-3 und C-5 des 3,4,5-Tri-chlor-1,2-dithioliumchlorids (1), M = Sb oder Al

Zentren mesomeriestabilisierter Carbenium-Zwischenstufen vorgeschlagen haben.

Bei der Darstellung von 1b reagiert Hexachlorpropen (2) mit Schwefel oberhalb 160°C zu Dischwefeldichlorid und 3.4.5-Trichlor-1.2-dithioliumchlorid (1). Die Markierung findet bei 165°C in der komplexen Reaktionsmischung mit 1, 2, S_2Cl_2 und AlCl_3 -(^{36}Cl) statt. Für den Chloraustausch bei 1 sind alle Komponenten in Betracht zu ziehen; dazu nennen wir folgende Befunde.

Nach früheren Untersuchungen (⁷) tritt mit AlCl_3 -(^{36}Cl) schon bei Zimmertemperatur Chloraustausch am C-1 und C-3 des Hexachlorpropens ein. Chloraustausch zwischen

- a) Hexachlorpropen und Dischwefeldichlorid,
 - b) Hexachlorpropen und 3.4.5-Trichlor-1.2-dithioliumchlorid,
 - c) 3.4.5-Trichlor-1.2-dithioliumchlorid und Dischwefeldichlorid
- wird mit Hexachlorpropen-(1.3- ^{36}Cl) (2a) und 3.4.5-Trichlor-1.2-dithioliumchlorid-(3.4.5- ^{36}Cl) (1b) nachgewiesen.

Zu a) und b): In den Systemen 2a/ S_2Cl_2 bei 140°C und 2a/1 bei 175°C nimmt die Aktivität von 2a ab.

Zu c): Im System 1b/ S_2Cl_2 nimmt die Aktivität von 1b mit zunehmender Reaktionsdauer ab, wie die Aktivitäten der Folgeprodukte 3b und 4b in Tabelle 1 beweisen.

Zu c): 2a und Schwefel werden bei verschiedenen Reaktionszeiten umgesetzt. Bei kurzen Reaktionszeiten besteht das Reaktionsprodukt stark überwiegend aus 1a, mit zunehmender Reaktionszeit nimmt der Gehalt an 1b zu, wie die Aktivitäten der Folgeprodukte (3a + 3b) und

4b in Tabelle 2 zeigen.

Tabelle 1: Das System 1b/ S_2Cl_2 unter Rückfluß, Molaktivitäten der Folgeprodukte 3b und 4b in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

<u>1b</u> / S_2Cl_2 [h]	MA [10^5 Zerf./min x mol]		MA [%] *)	
	<u>3b</u>	<u>4b</u>	<u>3b</u>	<u>4b</u>
0	182	82.9	100	100
6	123	75.1	68	91
22	88.2	46.2	48	56
45	51.1	37.2	28	45
0	350	n.b.	100	-
55	77.2	n.b.	22	-

*) bezogen auf 3b und 4b aus 1b ohne Reaktion mit S_2Cl_2

Tabelle 2: Das System 2a/Schwefel/(1a + 1b)/ S_2Cl_2 , Molaktivitäten der Folgeprodukte (3a + 3b) und 4b in Abhängigkeit von Reaktionszeit und Temperatur

<u>2a</u> / <u>S</u> [h]	[$^{\circ}C$]*)	MA [10^5 Zerf./min x mol]			MA-Verhältnis [%] ****)	
		<u>2a</u> **)	(<u>3a</u> + <u>3b</u>)	<u>4b</u>	(<u>3a</u> + <u>3b</u>)/ <u>2a</u>	<u>4b</u> / <u>2a</u>
2	160	949	230	47.7	24	5
3	210	1142	335	n.b.***)	29	-
4.5	160	310	92	n.b.	30	-
7	190	1142	375	n.b.	33	-
23	160	489	161	65.5	33	13

*) Siedetemperatur; **) Einsatzprodukt für 1a + 1b;

) = nicht bestimmt; *) Ber. $\frac{3b}{2a} = 33.3\%$ bei statistischer Verteilung von ^{36}Cl auf 1b und S_2Cl_2 -(^{36}Cl)

Der mit den Molaktivitäten für 4b (Tab. 1 und 2) belegte Austausch am C-4 des 3.4.5-Trichlor-1.2-dithiolium-Systems ist unseres Wissens

die erste Reaktion von Chlor in 4-Stellung an diesem Heterocyclus.

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Temperaturangaben sind nicht korrigiert. Schmelzpunkte sind nach Tottoli im Apparat der Fa. Büchi bestimmt worden.

2. Radioaktivitätsbestimmung

Flüssigkeitsszintillationsspektrometer: Packard-Tri-Carb 3375 für Präparate der Versuche mit SbCl_3 -(^{36}Cl), Packard-Tri-Carb 314E für die Präparate der Versuche mit AlCl_3 -(^{36}Cl).

Szintillator-System: 5.00 g PPO + 0.30 g Dimethyl-POPOP + 330 ml Äthanol + Toluol auf 1000 ml.

Löscheffekte: Erfassung über das Kanalratenverhältnis, bei stark gefärbten Lösungen mittels Chlorbenzol-(^{36}Cl) als innerem Standard⁸⁾.

3. 3.4.5-Trichlor-1.2-dithioliumchlorid-(3.5- ^{36}Cl) (1a)

3.1. Aus 1 und SbCl_3 -(^{36}Cl)

Die in Tab. 3 genannte Menge SbCl_3 -(^{36}Cl) (1) wird schnell eingewogen in ein Probenglas mit Schliffstopfen, das man mit Stopfen zur gerührten Lösung von 6.0 g 1 (9) in 12 ml Methylenchlorid gibt. Man rührt 138 h bei Zimmertemperatur, filtriert danach vom Ungelösten ab und wäscht 2mal mit 20 ml CH_2Cl_2 . Das feuchte Präparat wird im

Vakuumsikkator getrocknet, nach 6. in 3a und nach 7. in 4 überführt. Daten bringt Tab. 3.

Tabelle 3: Daten zu 3.1.

SbCl ₃ -(³⁶ Cl) [g]	MA [10 ⁵ Zerf./min x mol]			MA-Verhältnis [%]	
	<u>1a</u>	<u>3a</u>	<u>4</u>	<u>3a/1a</u>	<u>4/3a</u>
0.5	19.98	6.176	0	30.4	0
1.0	47.64	12.84	0	27.0	0
3.0	96.65	33.02	0	34.2	0
5.0	123.8	46.72	0	37.7	0
10.0	166.5	58.72	0	35.3	0

3.2. Aus 1 und AlCl₃-(³⁶Cl)

Die Suspension aus 3 g 1 (⁹) + 15 ml CH₂Cl₂ + 0.5 g AlCl₃-(³⁶Cl) (⁷) bleibt 96 h bei 20°C stehen, wobei von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wird. Man filtriert 1a ab, wäscht mit 3 ml CH₂Cl₂, überführt nach 6. in 3a und nach 7. weiter in 4. MA: 3a 532 x 10⁵ Imp./min x mol; 4: Nullrate.

4. 3.4.5-Trichlor-1.2-dithioliumchlorid-(3.4.5-³⁶Cl) (1b)

2.8 g Hexachlorpropen + 2.2 g Schwefel werden 4 h im 165°C warmen Ölbad unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Man läßt abkühlen, gibt 0.4 g AlCl₃-(³⁶Cl) (⁷) zu, erhitzt weitere 20 h auf 165°C, läßt abkühlen und saugt nach weiteren 2 h scharf ab. Der Filterrückstand wird mit 2 ml CS₂, dann mit 2 ml Benzol gewaschen, nach 6. in 3b und nach 7. weiter in 4b überführt. MA: 3b 277 x 10⁵ Zerf./min x mol, 4b 133 x 10⁵ Zerf./min x mol; 4b/3b 48.0%, Ber. 50.0%.

5. Weitere Versuche zum Austausch

5.1. Hexachlorpropen-(1.3- ^{36}Cl) (2a)/3.4.5-Trichlor-1.2-dithioliumchlorid (1)

3.4 g 2a ⁽⁷⁾ + 2.5 g 1 werden 3 h im 175°C warmen Ölbad erhitzt. Man extrahiert das schwarze schmierige Reaktionsprodukt mit Methylencchlorid und erhält aus dem Extrakt durch Destillation 2a₁.

MA: 2a 489 x 10⁵ Zerf./min x mol, 2a₁ 456 x 10⁵ Zerf./min x mol, entsprechend 93.3% der MA von 2a.

5.2. Hexachlorpropen-(1.3- ^{36}Cl) (2a)/Dischwefeldichlorid

3.4 g 2a ⁽⁷⁾ + 3.8 g S₂Cl₂ werden 2 h auf 140°C (Ölbad) erhitzt. Man destilliert S₂Cl₂-(^{36}Cl) im 170°C warmen Ölbad ab, schüttelt den Rückstand mit Wasser, filtriert und fraktioniert bei 12 Torr.

Nach einem wasserhaltigen Vorlauf destilliert 2a₁. MA: 2a 489 x 10⁵ Zerf./min x mol; 2a₁ 426 x 10⁵ Zerf./min x mol, entsprechend 87% der MA von 2a; S₂Cl₂-(^{36}Cl) 44 x 10⁵ Zerf./min x mol. - S₂Cl₂-(^{36}Cl) reagiert mit dem Szintillator-System, die Meßlösung wird beim Stehen zunehmend dunkler, die MA gestattet deshalb nur die grobe Abschätzung, beweist aber den Chloraustausch.

5.3. 3.4.5-Trichlor-1.2-dithioliumchlorid-(3.4.5- ^{36}Cl) (1b)/Dischwefeldichlorid, Versuche zu Tab. 1

1 g 1b + 16 g S₂Cl₂ werden bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionszeiten stehen in Tab. 1. Nach dem Abkühlen wird filtriert, 1b mit 4 ml CS₂, dann mit 4 ml Benzol gewaschen und nach 6. in 3b und nach 7. weiter in 4b überführt; Daten in Tab. 1.

5.4. 3.4.5-Trichlor-1.2-dithioliumchlorid-(3.4.5- ^{36}Cl) (1b) aus

Hexachlorpropen-(1.3-³⁶Cl) (2a), Versuche zu Tab. 2

2.8 g 2a (7) + 2.2 g Schwefel werden unter Feuchtigkeitsausschluß im 165°C warmen Ölbad erhitzt. Schwefel geht in Lösung, nach 1.5 h beginnt 1b auszukristallisieren. Nach der in Tab. 2 genannten Reaktionszeit läßt man abkühlen, danach noch 2 h stehen. Man filtriert und wäscht 1b mit 2 ml CS₂, dann mit 2 ml Benzol. Ausb. an 1b 25-70%, in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. 1b wird nach 6. in 3b (bzw. 3a + 3b) und nach 7. weiter in 4b überführt. Daten in Tab. 2.

6. 4.5-Dichlor-1.2-dithiacyclopentenone-(3) 3a und 3b

Feingepulvertes 1a oder 1b wird in 10 ml gerührtes Eiswasser eingetragen. Man rührt danach noch 10 min, filtriert, wäscht auf dem Filter mit Wasser, läßt an der Luft trocknen und sublimiert im 12 Torr-Vakuum. Schmp. 61°C, in Übereinstimmung mit Lit. (9).

7. 4-Chlor-5-(N-methylanilino)-1.2-dithiacyclopentenone-(3) 4 und 4a

Man gibt zur Lösung von 0.1 g 3a oder 3b in 0.2 ml Methanol 0.1 g N-Methylanilin und läßt bei Raumtemperatur 1 Woche stehen. Falls kein 4 bzw. 4a auskristallisiert ist, wird ein Impfkristall zugegeben. Man gießt von den derben Kristallen ab, wäscht sie mit Methanol und kristallisiert aus Methanol um. Schmp. 73°C in Übereinstimmung mit Lit. (10).

LITERATURVERZEICHNIS

1. XVIII. Mitteilung, Boberg, F. und Kresse, J. - Z. Naturforsch., im Druck.
2. Ghoudikian, M. - Dissertation: Techn. Univ. Hannover 1973.

3. Prinzbach, H. und Futterer, E., in Katritzky, A.R. und Boulton, A.J., *Advances in Heterocyclic Chemistry* 7: 86, Academic Press, New York 1966, siehe dort weitere Literatur.
4. Mayer, R., Hartmann, H., Fabian, J. und Mehlhorn, A. - *Z. Chem.* 7: 209 (1967).
5. Fabian, K., Hartmann, H. Fabian, J. und Mayer, R. - *Tetrahedron* 27: 4705 (1971).
6. Boberg, F. und Khalaf, H. - *J. Labelled Compounds* [Brüsse] 7: 417 (1971).
7. Boberg, F., Kirchhoff, K., Schultze, G.R. - *J. Labelled Compounds* [Brüsse] 3: 293 (1967).
8. Wiedermann, R. - Dissertation: Techn. Univ. Hannover 1969.
9. Boberg, F. - *Liebigs Ann. Chem.* 679: 109 (1964).
10. Boberg, F. - *Liebigs Ann. Chem.* 681: 169 (1965).