

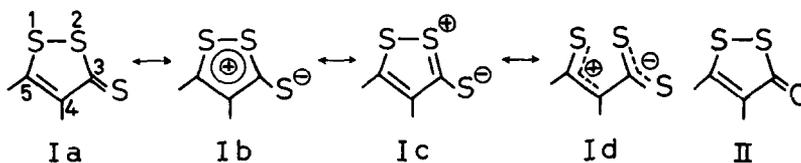
ISOMERE DER THIATHIOPHTHENE AUS TRITHIONEN UND ACETYLENEN

H. Behringer und R. Wiedenmann

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 17 August 1965)

Die Nucleophilie des exocyclischen Schwefels der 1,2-Dithiacyclopenten-(4)-thione-(3) (Trithione) (I) (S-Alkylierung und S-Acylierung zu 3-S-Alkyl- bzw. Acyl-1,2-dithioliumsalzen) hat ihre Ursache in der Stabilität des quasiaromatischen Dithioliumringssystems (Ib). Trithione können hier nach als spezieller Typ eines 1,3-Dipols betrachtet werden (vgl. Ic).



Tatsächlich addieren sie sehr glatt 1 Mol eines dipolarophilen Acetylens, z.B. Acetylendicarbonsäure-dialkylester oder Propinal. Auch Monoaryl-acetylene geben noch 1:1-Addukte (Tabelle), Tolan dagegen reagiert nicht mehr.

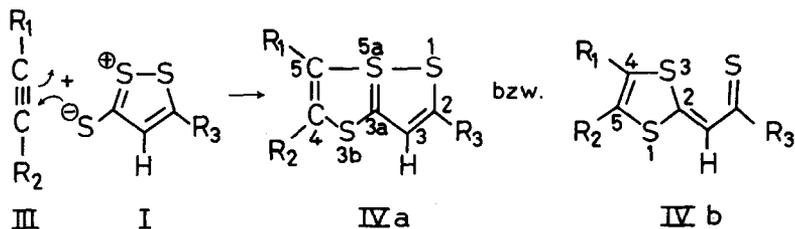


TABELLE  
Addukte aus Trithionen und Acetylenen

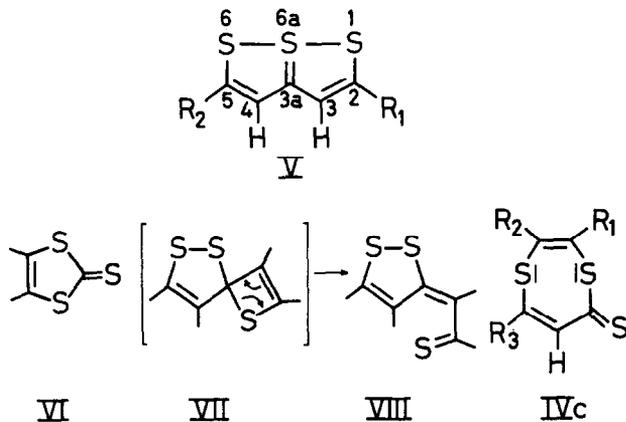
Trithion I R <sub>3</sub> =	Acetylen III		Schmp.	Ausbeute in %
	R <sub>1</sub> =	R <sub>2</sub> =		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	152-154°	82
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	105°	84
(p)ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	162-164°	75
CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	104-105°	72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CHO	H	171-172°	92
(p)ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CHO	H	207°	84
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	+) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	201-202°	42
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	(p)CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	174-176°	48
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	(p)NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	209-211°	39
(p)ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	168-170°	52
(p)ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	(p)CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	182-183°	58

+) Mit R<sub>1</sub> ≠ R<sub>2</sub> sind zwei stellungsisomere IV möglich. Bei cis/trans-Isomerie an der exocyclischen Doppelbindung von IVb würden diese wechselseitig ineinander übergehen.

In Analogie zu den 6a-Thia-thiophthenen (V) (1) könnte man diesen Anlagerungsverbindungen eine bicyclische Struktur IVa zuschreiben, wobei der dreibindige Schwefel zwei pd-Hybridorbitale benutzt und - im Gegensatz zu den Thiathiophthenen - zwei verschieden feste σ-Bindungen ausbildet. Im Extremfall könnte dann aus IVa Formel IVb hervorgehen, womit die Additionsprodukte von Trithionen und Acetylenen als Derivate von 1,3-Dithia-cyclopenten-(4)-thionen-(2) (Isotrithionen) (VI) zu betrachten wären. \*)

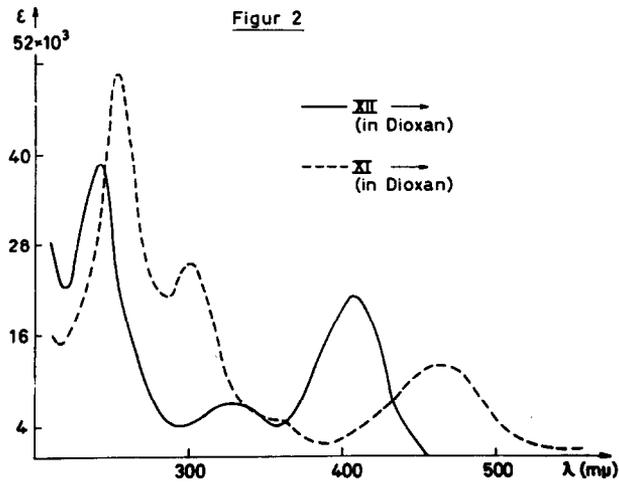
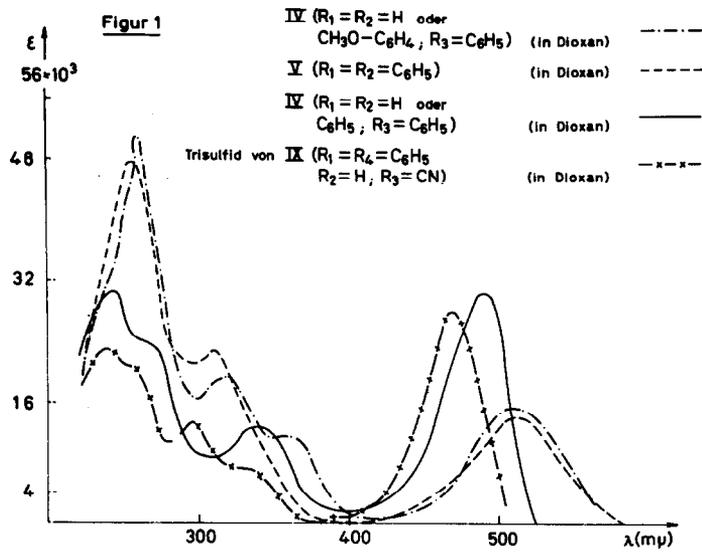
\*) Wenn die geometrischen und energetischen Voraussetzungen zutreffen, könnten IVa und IVb, statt Valenzautomere zu beschreiben, auch als bloße mesomere Grenzformeln aufgefaßt werden.

Eine Verknüpfung eines Acetylenkohlenstoffs mit einem Kohlenstoffatom des Trithions (z.B. nach dem Schema [VII] → VIII bzw. V) ist auszuschließen, da bei der Entschwefelung des Addukts aus I ( $R_3 = C_6H_5$ ) und III ( $R_1 = R_2 = CO_2C_2H_5$ ) mit Raney-Nickel in Tetrahydrofuran n-Propylbenzol und Bernsteinsäure (diäthylester) entstanden.



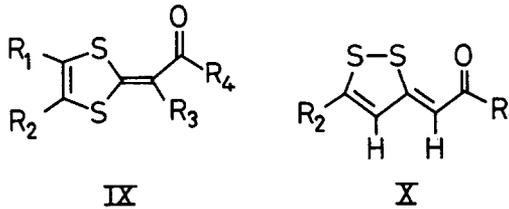
Die Möglichkeit einer "Ring-Ketten-Mesomerie" bei Trithionen (vgl. Id) (2) läßt schließlich noch an eine Siebenringstruktur IVc, als Resultat einer Anlagerung des Acetylen an die polare Disulfidbindung, denken. Später wird gezeigt, daß Trisulfide vom Typ IV auch aus 1,3-Dithia-cyclopenten-(4)-thionen-(2) (VI) gewonnen werden können, weshalb diese an sich nicht sehr wahrscheinliche, pseudoaromatische Struktur IVc wohl nicht in Frage kommt. Auch reagieren 1,2-Dithia-cyclopenten-(4)-one-(3) (II) nicht mit elektrophilen Acetylenen.

Eine Thiocarbonylfunktion läßt sich bei den Acetylenaddukten der Trithione auf chemischem Weg nicht nachweisen (keine Umsetzung mit Phenylhydrazin oder Anilin unter  $H_2S$ -Eliminierung). Aber nicht nur hierin gleichen die neuen Trisulfide IV den isomeren Thiathiophthenen V. Wie bei den letzteren läßt sich eines der drei S-Atome reversibel gegen Sauerstoff austauschen: Oxydation von IV ( $R_1 = R_2 = CO_2C_2H_5$  bzw.  $CO_2CH_3$ ,  $R_3 = C_6H_5$ ) mit  $KMnO_4$  in Aceton zu alkalilabilen Oxodisulfiden IX



( $R_1=R_2=CO_2C_2H_5$  bzw.  $CO_2CH_3$ ,  $R_3=H$ ,  $R_4=C_6H_5$ ) bzw. X  
( $R_1=R_2$  z.B. Alkyl bzw. Aryl), Rückschwefelung mit  $P_4S_{10}$  in Diglyme.

Im IR-Spektrum der beiden Oxodisulfide IX ( $R_1, R_2, R_3, R_4$  wie vorher) liegt die Ketocarbonyl-Bande bei 1590 bzw. 1595/cm, also bei ähnlich niederen Wellenzahlen wie die der isomeren Oxodisulfide X, die sich von Thiathiophthenen ableiten. Nach G.Guillouzo sowie Y.Mollier und N.Lozac'h (3) kommt in dieser Verschiebung bei X ein Effekt des benachbarten Ringschwefels zum Ausdruck.

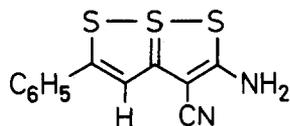


Die Analogie zwischen Thiathiophthenen V und ihren isomeren Trisulfiden IV erstreckt sich nicht nur auf das chemische Verhalten, sondern wird auch durch die spektroskopischen Eigenschaften unterstrichen. Die UV-Spektren des 2.5-Diphenyl-6a-thiathiophthens V ( $R_1=R_2=C_6H_5$ ) und des Diphenyl- bzw. Phenyl-p-methoxyphenyl-derivats IV ( $R_1=R_2=H$  oder  $C_6H_5$  bzw.  $(p)CH_3OC_6H_4$ ,  $R_3=C_6H_5$  (Isomeriemöglichkeit!)) sind dem Typ nach sehr ähnlich (FIG.1). Im PMR-Spektrum (in  $CS_2$ ) des 2.5-Dimethyl-6a-thiathiophthens V ( $R_1=R_2=CH_3$ ) und der Methylverbindung IV ( $R_1=R_2=CO_2C_2H_5$ ,  $R_3=CH_3$ ) finden sich Singulets bei  $\tau = 7.43$  bzw.  $7.33$  ppm und bei  $\tau = 2.58$  bzw.  $2.48$  ppm (Flächenverhältnis 3:1), die den Methylgruppen und den ringständigen Protonen von V ( $R_1=R_2=CH_3$ ) und IVa bzw. dem Vinylproton von IVb ( $R_1, R_2, R_3$  wie vorher) zuzuordnen sind.

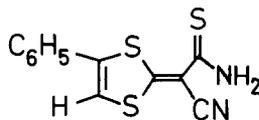
2-(1.3-Dithia-cyclopenten-(4)-yliden)-ketone vom Typ IX können u.a. nach E.Campaigne und F.Haaf (4) durch Kondensation entsprechender aktiver Methylenverbindungen mit 2-Methylmercapto-1.3-dithioliumsalsen in Eisessig/Pyridin

erhalten werden. Das aus  $\omega$ -Cyanacetophenon und 2-Methylmercapto-4-phenyl-1,3-dithiolium-jodid zugängliche Oxodisulfid IX ( $R_1=R_4=C_6H_5$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=CN$ ) haben wir mit  $P_4S_{10}$  in Diglyme in ein Trisulfid (Schmp. 194-195 $^{\circ}$ ) übergeführt, welches (im Gegensatz zum zugehörigen O-Isologen) sehr beständig gegenüber heißer alkoholisch-wässriger Alkalilauge ist. Das UV-Spektrum des Trisulfids ist dem der Additionsprodukte von 5-Phenyltrithion mit Phenylacetylen und 4-p-Methoxy-phenylacetylen wiederum sehr ähnlich, sodaß nicht daran zu zweifeln ist, daß alle diese Trisulfide dem gleichen Strukturtyp IVa bzw. IVb angehören.

3-Methylmercapto-5-phenyl-1,2-dithiolium-jodid und sein 4-Phenyl-1,3-dithiolium-Analoges ließen sich glatt mit Cyanthioacetamid zu isomeren Trisulfiden (Schmp. 251-255 $^{\circ}$  (Zers.) bzw. 221-223 $^{\circ}$ ) kondensieren, deren UV-Spektren (FIG. 2) den entsprechender 2-Aryl-3-cyan-6a-thia-thiophthene bzw. dem geschwefelten Oxodisulfid IX dem Typ nach gleichen; auch untereinander sind sie verwandt. Wir schreiben daher den Verbindungen vorläufig die Formeln XI und XII (bzw. eine IVa entsprechende) zu. Dagegen ist die Kondensation des erwähnten 1,2-Dithioliumsalses mit Cyanacetamid nur mit sehr unbefriedigender Ausbeute, die des 2-Methylmercapto-4-phenyl-1,3-dithiolium-salzes bisher gar nicht gelungen.



XI

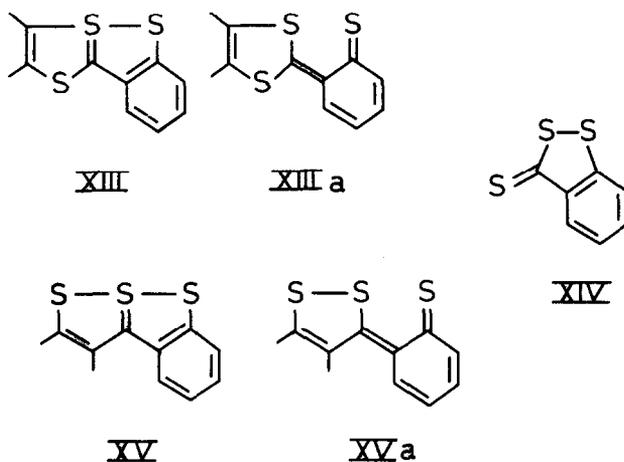


XII

Im PMR-Spektrum (in  $CDCl_3$ ) des Oxodisulfids IX ( $R_1=C_6H_5$ ,  $R_2=R_3=H$ ,  $R_4=CH_3$ ) wurde für das Vinylproton an der exocyclischen Doppelbindung ein Dublett mit  $\tau = 3,29/3,38$  ppm gefunden (5). Wie erwähnt, ist demgegenüber das Signal für das entsprechende Proton in unserem Trisulfid IVa bzw. IVb ( $R_1=R_2=CO_2C_2H_5$ ,  $R_3=CH_3$ ), ebenso wie das Signal für die vergleichbaren

Protonen in 3 und 4-Stellung beim bicyclisch formulierten Thiathiophthen V ( $R_1=R_2=CH_3$ ), erheblich nach tieferem Feld verschoben. Wenn man in diesem Fall einen Vergleich anstellen darf, könnte man darin ein Argument zugunsten der bicyclischen Struktur IVa sehen. Die Untersuchung neuer und strukturell übereinstimmender Di- und Trisulfide IX bzw. IV ist jedoch zur Bestätigung unumgänglich.

Noch eine präparative Beobachtung sei angeführt, die gegen IVa und für die Isotrithion-Struktur IVb spricht. Benzoverbindungen des Typs XIII konnten nämlich bisher nicht aus 2,3-Benzotrithion (XIV) und dipolarophilen Acetylenen hergestellt werden. Vielleicht unterbleibt in diesem Fall die Addition aus dem gleichen Grund, welchem umgekehrt das 2,3-Benzothiathiophthen (XV) (1) seine Existenz verdankt: Die ortho-chinoide, IVb entsprechende (Grenz)struktur XIIIa und die analoge XVa (eine "meribicyclomesomere" Grenzstruktur für XV) sind zu energiereich.



LITERATUR

- (1) vgl. H.Behringer, M.Ruff und R.Wiedenmann,  
Chem.Ber. 97, 1732 (1964)
- (2) U.Schmidt, Liebigs Ann.Chem. 635, 109 (1960)
- (3) G.Guillouzo, Bull.Soc.chim.France 1958, 1316;  
Y.Mollier u. N.Lozac'h, Bull.Soc.chim.France  
1960, 700; 1963, 157;
- (4) E.Campaigne u. F.Haaf, Journ.Org.Chem. 30, 732 (1965)
- (5) E.Campaigne u. R.D.Hamilton, Journ.Org.Chem. 29, 1711  
(1964); vgl. auch (4).