

lassen. Für die analoge Reaktion von 3-Chloro-5-phenyl-1,2-dithiolium-chlorid mit Essigsäure zu 3-Oxo-5-phenyl-3*H*-1,2-dithiol wurde von Faust und Mayer⁵ 3-Acetoxy-5-phenyl-1,2-dithiolium-chlorid als Zwischenstufe bewiesen. Wir postulieren entsprechend die 3-Acetylthio-1,2-dithiolium-chloride **2** als Zwischenstufen unserer Reaktion.

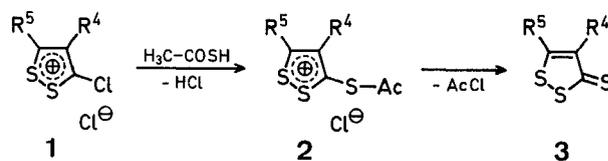


Tabelle 1. Trithione (**3**) aus 3-Chloro-1,2-dithiolium-chloriden (**1**)

R ⁴	R ⁵	Lit. zu 1	Ausbeute (%)	F
a	Cl	2	35	76° (aus Benzin)
b	C ₆ H ₅	3	10	86° (s. Methode B)
c	Cl	4	65	123° (aus Methanol)
d	H	5	57	123° (aus Aceton) ^a
e	C ₆ H ₅	6	60	120° (aus Benzol) ^a

^a Identitätsnachweis mit authentischen Präparat (F, I.R., R_F); Lit.⁷, F von **3d**: 125–127°; Lit.⁸, F von **3e**: 120°.

Als Strukturbeweise für die Verbindungen **3** dienen die Reaktionen von **3a** mit *N,N*-Dichlorobenzolsulfonamid und *N,N*-Dichloro-*N,N'*-dimethylsulfamid zu bekannten *N*-(4,5-Dichloro-3*H*-1,2-dithiol-3-yliden)-amiden¹; weitere Beweise sind die analogen Reaktivitäten von 5-Chlorotrithionen und anderen 5-Chloro-3*H*-1,2-dithiolen (siehe unten), sowie die analogen Absorptionsbereiche im U.V.⁹ der Verbindungen aus Tabelle 1 und 2.

Über 1,2-Dithiacyclopentene; XXIX¹. 3-Thioxo-3*H*-1,2-Dithiole aus 3-Chloro-1,2-dithiolium-chloriden

G.-J. WENTRUP, M. KOEPKE, F. BOBERG

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Leibniz-Straße 6

Wir haben gefunden, daß sich die bisher unbekanntenen 5-Chloro-3-thiono-3*H*-1,2-dithiole (5-Chlorotrithione) und einige andere Trithione (**3**) durch Umsetzung von 3-Chloro-1,2-dithiolium-chloriden (**1**) mit Thioessigsäure herstellen

Tabelle 2. Substitutionsprodukte (**4**) von 5-Chloro-3-thioxo-3H-1,2-dithiolen (**3**) durch Reaktion mit nucleophilen Partnern

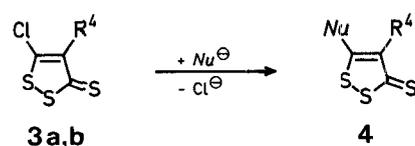
4	R ⁴	Nu	Reaktionspartner	Ausbeute (%)	F
a	Cl	C ₆ H ₅ -SO ₂ -	3a + Natrium-benzolsulfinat	65	146° (aus Aceton)
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -SO ₂ -	3b + Natrium-benzolsulfinat	37	160–162° (aus Methanol)
c	Cl		3a + Morpholin	59	202° (aus Aceton)
d	Cl	C ₆ H ₅ -S-	3a + Thiophenol	29	136–139° (aus Methanol)
e	Cl	C ₆ H ₅ -NH-	3a + Anilin	35	130° (aus Aceton/Benzin 1:5)

Tabelle 3. U.V.-Spektraldaten und Analysenwerte der hergestellten Trithione **3** und **4**

3, 4	U.V. (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm](ε)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analysen
3a	242 (8300), 255 sh (6600), 293 (7200), 332 (6500), 430 (7350)	C ₃ Cl ₂ S ₃ ^a (203.1)	ber. C 17.74 Cl 34.91 S 47.35 gef. 17.73 34.76 47.23
3b	249 sh (9800), 257 (10500), 331 (5800), 432 (6300)	C ₉ H ₅ ClS ₃ (244.8)	ber. C 44.16 H 2.08 Cl 14.48 gef. 44.39 1.94 14.32
3c	245 sh (8300), 258 (10900), 318 (11600), 436 (8600)	C ₉ H ₅ ClS ₃ (244.8)	ber. C 44.16 H 2.08 Cl 14.48 gef. 44.16 1.99 14.52
3d	250 (8800), 280 (8600), 319 (15400), 440 (9200)		
3e	247 (12000), 280 (5700), 330 (4700), 430 (8100)		
4a	250 (13800), 279 sh (12400), 335 (2700), 456 (6800)	C ₉ H ₅ ClO ₂ S ₄ (308.9)	ber. C 35.00 H 1.63 S 41.53 gef. 35.09 1.65 41.56
4b	251 (12400), 273 sh (10900), 332 (3700), 456 (7100)	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ S ₄ (350.5)	ber. C 51.39 H 2.87 S 36.59 gef. 51.04 2.86 36.46
4c	246 (7600), 340 (12900), 411 (14000)	C ₇ H ₈ ClNOS ₃ (253.8)	ber. C 33.12 H 3.17 N 5.51 gef. 33.28 3.13 5.75
4d	247 (10800), 334 (14700), 430 (10100)	C ₉ H ₅ ClS ₄ (276.9)	ber. C 39.04 H 1.82 S 46.32 gef. 39.10 1.90 45.72
4e	242 (6700), 339 (9700), 404 (9200)	C ₉ H ₆ ClNS ₃ (259.8)	ber. C 41.60 H 2.33 N 5.39 gef. 41.77 2.36 5.36

^a Gef. Mol.-Gew.: 211 (nach Rast).

Wie andere 5-Chloro-3H-1,2-dithiole reagieren auch 5-Chlorotrithione leicht mit nucleophilen Partnern; Tabelle 2 gibt einige Beispiele.



Nu = nucleophile Komponente

3-Thioxo-3H-1,2-dithiole (**3**): allgemeine Herstellungsverfahren:

Zu einer Suspension der 3-Chloro-1,2-dithiolium-Verbindung **1** (0.1 mol, Lit. siehe Tab. 1) in trockenem Benzol (150 ml) gibt man tropfenweise unter Einleiten von Kohlendioxid eine Lösung von Thioessigsäure (10 g) in trockenem Benzol (50 ml). Nach erfolgter Zugabe wird 2 h bei Zimmertemperatur gerührt und nach Methode A, B oder C aufgearbeitet.

Methode A (für **3a**): Man entfernt das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand mit Benzol/Normalbenzin (1:1; 200 ml) auf, läßt über Nacht stehen und saugt ab. Der Filterrückstand wird in Chloroform gelöst, die Lösung an Kieselgel (80 g) mit Chloroform chromatographiert, das Chloroform aus dem Eluat abgezogen und der Rückstand aus Normalbenzin umkristallisiert.

Methode B (für **3b**): Man filtriert, neutralisiert das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonat, wäscht mit Wasser (150 ml), trocknet mit Calciumchlorid und chromatographiert die auf 20 ml eingeeengte benzolische Lösung an Kieselgel (150 g) mit Cyclohexan/Benzol (2:1). Aus der 1. Fraktion (~200 ml) kristallisieren auf Zusatz von Petroläther (100 ml) bei -20° rote Schuppen.

Methode C (für **3c–3e**): Man entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert aus den in Tabelle 1 angegebenen Lösungsmitteln um.

5-Nucleophil-substituierte 3-Thioxo-1,2-dithiole (**4**): allgemeine Herstellungsverfahren:

Zu einer Lösung der Verbindungen **3a** bzw. **3b** (5 mmol) in Methanol (25 ml) gibt man Natriumbenzolsulfinat (5 mmol) in Methanol/Wasser (1:1; 25 ml) Thiophenol (5 mmol) oder das Amin (10 mmol) in Methanol (25 ml), rührt 1 h bei 30°, gießt auf Eis/Wasser, saugt ab und kristallisiert aus dem in Tabelle 2 angegebenen Lösungsmittel um.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Eingang: 27. März 1975

- XXVIII. Mitteilung, F. Boberg, G.-J. Wentrup, M. Koepke, *Synthesis* **1975**, 502.
- F. Boberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **679**, 109 (1964).
- K. Brack, *Belg. Patent* 586027 (1959) ≡ *Brit. Patent* 900805, Hercules Powder Co; C.A. **61**, 3113 (1964).
- F. Boberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **678**, 67 (1964).
- J. Faust, R. Mayer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **688**, 150 (1965); *Angew. Chem.* **75**, 573 (1963).
- W. v. Gentzkow, *Dissertation*, Technische Universität Hannover, 1972.
- E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2934 (1961).
- E. K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4255 (1955).
- vgl. R. Mayer, P. Rosmus, J. Fabian, *J. Chromatog.* **15**, 153 (1964).