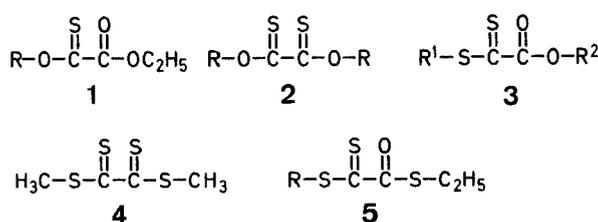


Aktivierte Thiocarbonsäure-ester; 6.¹. Eine einfache und vielseitige Herstellungsmethode für 1,1-Dithiooxalsäure-ester

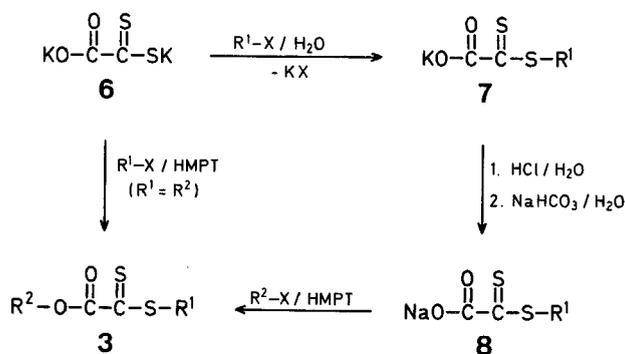
Jürgen VOSS*, Horst GÜNTHER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Während die Thioamide der Oxalsäure die am längsten bekannten Thiocarbonsäure-amide überhaupt sind², haben sich die vor 50 Jahren publizierten Beschreibungen der 1,2-Dithiooxalsäure-*O,O*-diester³ und Tetrathiooxalsäure-ester^{3,4} als irrtümlich erwiesen⁵. Erst in jüngster Zeit gelang mit den zweifelsfreien Synthesen von **1**⁶, **2**⁵, **3**⁶, **4**⁷ und **5**⁸ die Herstellung fast aller denkbaren Thion-Analoga der Oxalsäure-ester.



Wir beschreiben hier ein neues, einfaches Verfahren zur Herstellung von 1,1-Dithiooxalsäure-estern (**3**), das allgemein anwendbar ist und vom leicht in größeren Mengen zugänglichen⁹ Kalium-1,1-dithiooxalat (**6**) ausgeht. Verbindung **6** läßt sich in wäßriger Lösung selektiv am Schwefel unter Bildung der Halbesther **7** alkylieren. Diese Halbesther, oder



besser die über die Stufe der freien Säuren gewonnenen Natriumsalze **8**, die rein erhältlich und reaktiver (vgl. hierzu Lit.¹⁰) als **7** sind, liefern in Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPT) mit weiterem Alkyl-halogenid die Diester **3**. Zur Gewinnung symmetrisch substituierter Vertreter ($R^1=R^2$) kann **6** auch direkt in HMPT alkyliert werden.

Tabelle 2 zeigt die große Anwendungsbreite der Methode; deren Grenze wird erreicht, wenn die Alkyl-Gruppen sperrig sind. So reagieren Cyclohexyl- und *t*-Butyl-iodid selbst in reinem HMPT nicht einmal mit dem reaktionsfähigen Kalium-salz **6**. Die Dithioester **3** sind tiefrot gefärbte, übelriechende Öle, die durch Vakuumdestillation oder Säulen-Chromatographie gereinigt werden. Auf Grund der mikroanalytischen und spektroskopischen Daten ist ihre Struktur eindeutig gesichert.

Alle hergestellten Produkte **3** lassen sich wie **3b**¹¹ elektrochemisch zu Anion-Radikalen reduzieren, über deren E.S.R.-spektroskopische Untersuchung wir an anderer Stelle berichten werden.

2-Natrium-1-alkyl-1,1-dithiooxalate (**8**):

Zu einer Lösung von Dikalium-1,1-dithiooxalat (**6**; 3.38 g, 17 mmol) in Wasser (50 ml) (evtl. + HMPT: für **8b** 12.5 ml, für **8c** 25 ml, für **8d** 50 ml) gibt man das Alkyljodid (50 mmol; bzw. 25 mmol 3-Iodopropen) bzw. Benzylbromid (50 mmol) und rührt das Gemisch 20 h (bei **8e** und **8f** 5 h) bei Raumtemperatur. Anschließend verdünnt man mit Wasser (500 ml), wäscht mit Chloroform (5×200 ml) aus, säuert die wäßrige Phase mit kalter verdünnter Salzsäure an und extrahiert dann rasch mit Ether (2×100 ml). Die Ether-Phase wird mit Natrium-hydrogencarbonat-Lösung extrahiert, bis sie fast entfärbt ist (Unterschub an NaHCO_3). Der wäßrige Extrakt wird im Vakuum bei 40° eingedampft, der Rückstand getrocknet und aus Methanol umkristallisiert, wobei man die roten wasserfreien Natriumsalze **8a-f** erhält.

I.R. (KBr): $\nu_{\text{max}} = 1595\text{--}1625$ (CO_2 asym); $1356\text{--}1373$ (CO_2 sym); $1130\text{--}1133$ cm^{-1} (CS).

Dialkyl-1,1-dithiooxalate (**3**):

Zu einer Lösung von Dikalium-1,1-dithiooxalat (**6**; 3.38 g, 17 mmol) in HMPT (100 ml) gibt man das Alkyljodid (50 mmol, bzw. 17 mmol Benzylbromid bzw. 17 mmol 3-Iodopropen) und rührt das Gemisch 5 h bei Raumtemperatur. Anschließend ver-

Tabelle 1. 2-Natrium-1-alkyl-1,1-dithiooxalate (**8**)

8	R^1	Ausbeute [%]	Summenformel ^a (Mol.-Gew.)	¹ H-N.M.R. (D_2O) δ [ppm]
a	CH_3	61	$\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_2\text{S}_2$ (158.2)	2.51 (s, 3H)
b	C_2H_5	59	$\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_2\text{S}_2$ (172.2)	1.27 (t, 3H); 3.17 (q, 2H)
c	<i>n</i> - C_3H_7	56	$\text{C}_5\text{H}_7\text{NaO}_2\text{S}_2$ (186.2)	1.00 (t, 3H); 1.72 (m, 2H); 3.15 (t, 2H)
d	<i>i</i> - C_3H_7	49	$\text{C}_5\text{H}_7\text{NaO}_2\text{S}_2$ (186.2)	1.32 (d, 6H); 3.82 (m, 1H)
e	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	65	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NaO}_2\text{S}_2$ (184.2)	3.83 (d, 2H); 5.5 (m, 3H)
f	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	75	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NaO}_2\text{S}_2$ (234.3)	4.27 (s, 2H); 7.03 (s, 5H)

^a Die Mikroanalysen von **8a**, **8b**, **8d** und **8f** zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C, ± 0.40 ; H, ± 0.21 ; S, ± 0.69 ; **8c** und **8e** lassen sich durch Umkristallisation nur schwer reinigen, so daß größere Abweichungen resultieren.

Tabelle 2. Dialkyl-1,1-dithiooxalate (**3**)

3	R^1	R^2	Ausbeute [%] ^a	Summenformel ^b (Mol.-Gew.)	¹ H-N.M.R. (CDCl_3) δ [ppm]
a	CH_3	CH_3	98	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$ (150.2)	2.58 (s, 3H); 3.80 (s, 3H)
b	CH_3	C_2H_5	92	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (164.3)	1.37 (t, 3H); 2.58 (s, 3H); 4.38 (q, 2H)
c	CH_3	<i>n</i> - C_3H_7	92	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (178.3)	1.00 (t, 3H); 1.78 (m, 2H); 2.58 (s, 3H); 4.28 (t, 2H)
d	CH_3	<i>i</i> - C_3H_7	82	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (178.3)	1.37 (d, 6H); 2.58 (s, 3H); 5.08 (m, 1H)
e	CH_3	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	54	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (176.3)	2.58 (s, 3H); 4.62 (d, 2H); 5.6 (m, 3H)
f	CH_3	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	48	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (226.3)	2.58 (s, 3H); 5.28 (s, 2H); 7.36 (s, 5H)
g	C_2H_5	CH_3	95	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (164.3)	1.33 (t, 3H); 3.27 (q, 2H); 3.80 (s, 3H)
h	C_2H_5	C_2H_5	96	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (178.3)	1.33 (t, 3H); 1.37 (t, 3H); 3.27 (q, 2H); 4.38 (q, 2H)
i	C_2H_5	<i>i</i> - C_3H_7	92	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ (192.3)	1.33 (t, 3H); 1.39 (d, 6H); 3.27 (q, 2H); 5.08 (m, 1H)
j	C_2H_5	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	52	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (190.3)	1.33 (t, 3H); 3.27 (q, 2H); 4.62 (d, 2H); 5.6 (m, 3H)
k	C_2H_5	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	51	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ (240.4)	1.33 (t, 3H); 3.27 (q, 2H); 5.28 (s, 2H); 7.36 (s, 5H)

Tabelle 2. (Fortsetzung)

3	R ¹	R ²	Ausbeute [%] ^a	Summenformel ^b (Mol.-Gew.)	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃) δ [ppm]
l	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	96	C ₆ H ₁₀ O ₂ S ₂ (178.3)	1.00 (t, 3H); 1.70 (m, 2H); 3.25 (t, 2H); 3.80 (s, 3H)
m	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	94	C ₆ H ₁₀ O ₂ S ₂ (178.3)	1.37 (d, 6H); 3.80 (s, 3H); 4.00 (m, 1H)
n	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	96	C ₇ H ₁₂ O ₂ S ₂ (192.3)	1.37 (t, 3H); 1.37 (d, 6H); 4.00 (m, 1H); 4.38 (q, 2H)
o	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	90	C ₈ H ₁₄ O ₂ S ₂ (206.3)	1.37 (d, 6H); 1.39 (d, 6H); 4.00 (m, 1H); 5.08 (m, 1H)
p	<i>i</i> -C ₃ H ₇	—CH ₂ —C ₆ H ₅	51	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ S ₂ (254.4)	1.37 (d, 6H); 4.00 (m, 1H); 5.28 (s, 2H); 7.36 (s, 5H)
q	—CH ₂ —CH=CH ₂	CH ₃	38	C ₆ H ₈ O ₂ S ₂ (176.3)	3.80 (s, 3H); 3.80 (d, 2H); 5.50 (m, 3H)
r	—CH ₂ —C ₆ H ₅	CH ₃	98	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ S ₂ (226.3)	3.80 (s, 3H); 4.38 (s, 2H); 7.27 (s, 5H)
s	—CH ₂ —C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	95	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ S ₂ (240.4)	1.37 (t, 3H); 4.38 (q, 2H); 4.38 (s, 2H); 7.27 (s, 5H)
t	—CH ₂ —C ₆ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	90	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ S ₂ (254.4)	1.39 (d, 6H); 4.38 (s, 2H); 5.08 (m, 1H); 7.27 (s, 5H)
u	—CH ₂ —C ₆ H ₅	—CH ₂ —CH=CH ₂	50	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ S ₂ (252.4)	4.38 (s, 2H); 4.62 (d, 2H); 7.27 (s, 5H); 5.6 (m, 3H)
v	—CH ₂ —C ₆ H ₅	—CH ₂ —C ₆ H ₅	32	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ S ₂ (302.4)	4.38 (s, 2H); 5.28 (s, 2H); 7.27 (s, 2H); 7.36 (s, 2H)

^a Analysenreines Produkt, Ausbeute bezogen auf **8**.

^b Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C, ±0.41; H, ±0.39; S, ±0.35 mit Ausnahme der besonders zersetzlichen **3j** (C, +0.47) und **3p** (C, +0.44; S, -0.43).

dünnt man mit Wasser (1000 ml) und extrahiert mit Ether (3 × 200 ml). Der Ether-Extrakt wird mit Wasser (15 × 200 ml) gewaschen (um das HMPT restlos zu entfernen), mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bei 40° eingengt. Der tiefrote Rückstand wird durch Säulen-Chromatographie an Kieselgel (CH₂Cl₂/CCl₄ 2:1 als Eluens) gereinigt. Die niederen Ester lassen sich auch unzerstört im Vakuum destillieren.

I.R. (Film): ν_{\max} = 1130, 1260 cm⁻¹ (Zuordnung nicht eindeutig). U.V./Vis. (CH₃OH): λ_{\max} = 490–500 (n → π*, lg ε = 0.97–1.16); 323–330 nm (π → π*, lg ε = 3.05–3.65).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Eingang: 17. Mai 1978

* Korrespondenz-Adresse.

¹ 5. Mitteilung: P. Vinkler, K. Thimm, J. Voß, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1976**, 2083.

² M. Gay-Lussac, *Ann. Chim. et Phys.* **95**, 136, insbesondere 196 (1815).

F. Wöhler, *Pogg. Ann.* **3**, 177 (1825).

³ Y. Sakurada, *Memoirs Coll. Science Engine Imp. Univ. Kyoto Ser. A* **10**, 68, 79 (1926); *Chem. Zentralblatt* **1927** I, 1300, 1301.

⁴ W. Fetkenheuer, H. Fetkenheuer, H. Lecus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60**, 2528 (1927).

⁵ K. Hartke, H. Hoppe, *Chem. Ber.* **107**, 3121 (1974).

⁶ P. Stäglich, K. Thimm, J. Voß, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1974**, 671.

⁷ T. Kissell, R. Matusch, K. Hartke, *Z. Chem.* **16**, 318 (1976).

⁸ W. Thiel, H. Viola, R. Mayer, *Z. Chem.* **17**, 366 (1977).

⁹ W. Stork, R. Mattes, *Angew. Chem.* **87**, 452 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 436 (1975).

Das Verfahren läßt sich mit Mengen von 1 mol (151 g) Trichloroessigsäure durchführen. Es liefert 41% Rohprodukt, das laut Analysendaten 34% **6** enthält und ungereinigt weiterverarbeitet werden kann. Die Ausbeuten in Tabelle 1 beziehen sich auf dieses 34%ige **6**.

¹⁰ P. E. Pfeffer, L. J. Silbert, *J. Org. Chem.* **41**, 1373 (1976).

¹¹ J. Voß, K. Thimm, L. Kistenbrügger, *Tetrahedron* **33**, 259 (1977).