

Über 1.2-Dithia-cyclopentene, VIII¹⁾
**BENZOYLIERUNG DES 4-CHLOR-5-ANILINO-1.2-DITHIA-
 CYCLOPENTENONS-(3)**

VON FRIEDRICH BOBERG

Aus dem Institut für Erdölforschung Hannover

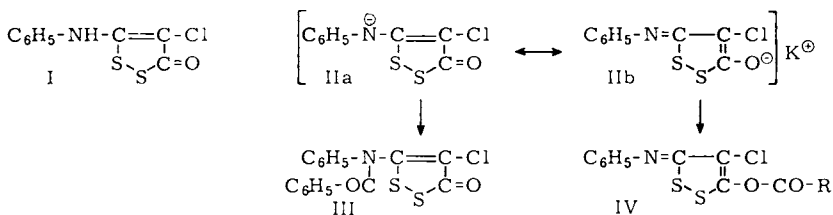
Eingegangen am 3. April 1964

Aus der Kaliumverbindung des 4-Chlor-5-anilino-1.2-dithia-cyclopentenons-(3) (II) entstehen mit Benzoyl- bzw. *p*-Nitro-benzoylchlorid das Amid III und der Ester IVa bzw. IVb, deren Bildung und chemisches Verhalten diskutiert werden.

Aus 4-Chlor-5-anilino-1.2-dithia-cyclopentenon-(3) (I) erhält man mit wäßrigen oder alkoholischen Alkalien Alkaliverbindungen²⁾. Das läßt auf ein mesomerie-stabilisiertes Anion mit den Grenzstrukturen IIa und IIb schließen³⁾.

Außer IIa und IIb sind weitere Grenzstrukturen mit einer positiven Ladung im Heteroring und mit Doppelbindungen am Schwefel zu diskutieren, was aber zum Verständnis der folgenden Reaktionen nicht notwendig ist.

Die Formulierungen IIa und IIb ergeben sich aus der Umsetzung der Kaliumverbindung des 4-Chlor-5-anilino-1.2-dithia-cyclopentenons-(3) (II) mit Benzoylchlorid zum Amid III und zum Ester IVa.



IVa: R = C₆H₅; b: R = *p*-NO₂-C₆H₄

III und IVa entstehen aus II und Benzoylchlorid in Benzol bei Raumtemperatur. In siedendem Benzol haben wir nur das Amid III erhalten, das in besserer Ausbeute auch aus I und Benzoylchlorid in Pyridin zugänglich ist. — Im Reaktionsgemisch aus Kaliumverbindung II und Benzoylchlorid wird 4-Chlor-5-anilino-1.2-dithia-cyclopentenon-(3) (I) als Nebenprodukt gefunden, das auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in

¹⁾ VII. Mitteilung: F. BOBERG, Liebig's Ann. Chem. **681**, 169 (1965), voranstehend; Teil der Habilitationsschrift F. BOBERG, Techn. Hochschule Hannover 1963.

²⁾ Vgl. Lit.¹⁾, dort S. 170.

³⁾ Siehe dazu H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 627.

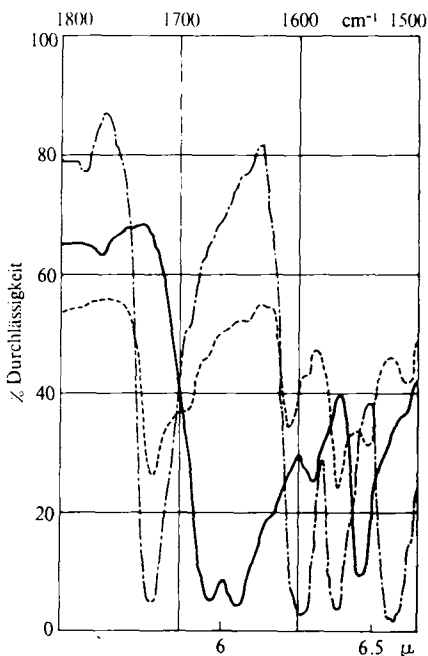
Benzol von den Benzoylierungsprodukten III und IVa abgetrennt werden kann. Das Auftreten von I ist durch den Methanolgehalt der Kaliumverbindung II bedingt²⁾. Aus Benzoylchlorid und Methanol gebildeter Chlorwasserstoff setzt die „Säure I“ aus ihrem „Salz II“ in Freiheit.

Die Konstitution von III und IVa folgt aus den IR-Spektren. Bei 25 untersuchten 1.2-Dithia-cyclopentenonen-(3) mit Substituenten in 4- und in 5-Stellung haben wir die Carbonylbande zwischen 1610 und 1685 cm^{-1} gefunden. Auch das Amid III (Abbildung 1) zeigt in diesem Bereich 2 Banden bei 1650 und 1675 cm^{-1} , die dem Amid-CO und der Carbonylgruppe des Dithiacyclopentenon-Rings zugeordnet werden. Bei der Benzoylverbindung IVa wird dagegen zwischen 1650 und 1700 cm^{-1} keine charakteristische Absorption beobachtet, dafür tritt bei 1725 cm^{-1} die Esterbande auf, die das Amid nicht besitzt. Struktur IVa wird weiter durch Dipolmomentmessungen gestützt, worüber später noch berichtet wird.

Glatter als mit Benzoylchlorid reagiert unter gleichen Bedingungen die Kaliumverbindung II in benzolischer Suspension mit *p*-Nitro-benzoylchlorid. Hierbei fällt

Abbildung 1
IR-Spektren im Carbonylbereich
(je ca. 10 mg Subst. in 1.2 g KBr)

- Amid III
- - - Ester IVa
- · - · Ester IVb



nur ein Reaktionsprodukt vom Zers.-P. 156° an, dem wir nach dem IR-Spektrum (Abb. 1; starke Esterbande bei 1725 cm^{-1} , keine Absorption im Bereich 1650 bis 1700 cm^{-1}) die Konstitution des Esters IVb zuschreiben.

Im Gegensatz zum Amid III schmelzen die Ester IVa und IVb unter Zersetzung. Auch aus siedendem Butanol fällt der Ester IVa nur nach kurzzeitigem Erhitzen beim Abkühlen teilweise wieder aus, bei längerem Kochen tritt quantitative Alkoholyse zu I ein. Im Gegensatz dazu läßt sich das Amid III aus Butanol umkristallisieren. — Mit methanolischem Alkali werden sowohl das Amid III als auch die Ester IVa und IVb bei Raumtemperatur leicht zur Alkaliverbindung des 4-Chlor-5-anilino-1,2-dithia-cyclopentenons-(3) (II) und Benzoessäuremethylester bzw. *p*-Nitro-benzoessäuremethylester gespalten.

Die Untersuchungen sind durch Forschungsmittel des LANDES NIEDERSACHSEN wesentlich gefördert worden. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT aufgenommen. Beiden Stellen sei auch hier gedankt. Mein besonderer Dank gilt dem Direktor des Instituts für Erdölforschung, Herrn Prof. Dr. G. R. SCHULTZE, für seine großzügige Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Chlor-5-[N-benzoyl-anilino]-1,2-dithia-cyclopentenon-(3) (III). — a) *Aus I in Pyridin:* Zur Lösung von 24.4 g I in 100 ccm Pyridin werden unter Eiskühlung 18 g Benzoylchlorid gegeben. Man läßt unter Feuchtigkeitsausschluß 30 Min. im Eisbad, dann über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Beim Eingießen in 500 ccm Eiswasser fällt ein Öl aus, das beim Anreiben kristallisiert. Man saugt ab, wäscht mit 50 ccm eisgekühltem Methanol, verrührt den Filterrückstand mit 50 ccm kaltem Methanol, saugt wieder ab und verfährt noch einmal in gleicher Weise mit 50 ccm kaltem Methanol. Nach dem Trocknen fallen 29.5 g vom Schmp. 130° an, die in 90 ccm heißem Benzol gelöst werden. Man läßt langsam abkühlen, gießt nach 8 Stdn. die Mutterlauge ab und verreibt den Rückstand mit 20 ccm Benzol, ohne die größeren Kristalle zu zerdrücken, schüttelt gut um und gießt die flüssige Phase auf einmal ab. Die feineren, hellgelben Kristalle werden weggeschwemmt. Der Rückstand wird noch einmal mit 20 ccm Benzol und mit 20 ccm Methanol in gleicher Weise behandelt. Man erhält insgesamt 3.5 g abgeschwemmtes, unreines I in hellgelben Nadeln und 15.5 g III in derben Kristallen, die aus 150 ccm Butanol umkristallisiert werden; Ausbeute 12.7 g (37%) III vom Schmp. 156°.

b) *Aus II in siedendem Benzol:* 24 g staubtrockenes II (mit etwa 0.5 CH₃OH)²⁾ werden in 100 ccm Benzol mit 10 g Benzoylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit 100 ccm Benzol, wäscht zweimal mit 50 ccm Wasser, trocknet mit Na₂SO₄ und destilliert das Lösungsmittel ab. Nach Umlösen aus 40 ccm Essigester fallen 7 g (25%) orangegefärbtes III vom Schmp. 152° an, das nach Chromatographie an Al₂O₃ (WOELM, sauer, Akt.-Stufe I, Benzol als Elutionsmittel) und Umkristallisieren aus Benzol gelb ist; Schmp. 156°.

C₁₆H₁₀ClNO₂S₂ (347.3) Ber. C 55.25 H 2.90 Gef. C 55.20 H 3.33

Benzylierung der Kaliumverbindung II zum Benzoessäureester IVa: 55 g staubtrockenes II (mit etwa 0.5 CH₃OH) werden in 160 ccm trockenem Benzol mit 30 g Benzoylchlorid 7 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt scharf ab, wäscht mit 40 ccm eisgekühltem Benzol, verrührt den Filterrückstand mit 100 ccm Eiswasser + 20 ccm Benzol und saugt wieder ab.

Nach dem Trocknen über Silicagel fallen 49 g gelbes Rohprodukt an, das man mit 150 ccm Benzol auskocht. Es wurde durch einen Heißwassertrichter filtriert, 4 Stdn. stehengelassen, abgesaugt und mit Benzol gewaschen: 22 g (34%) gelbe Nadeln vom Zers.-P. 129–131°. Bei vorsichtigem Auskochen mit Benzol bleibt wenig *I* ungelöst. Analysenreines IVa erhält man beim Eindunsten einer Benzollösung in langen, zu Büscheln verwachsenen Stäbchen vom gleichen Zers.-P. (dunkelrote Schmelze).

$C_{16}H_{10}ClNO_2S_2$ (347.9) Ber. C 55.25 H 2.90 Gef. C 54.96 H 2.56

In den benzolischen Mutterlaugen wird nach fraktioniertem Kristallisieren und Chromatographieren *III* nachgewiesen.

p-Nitro-benzoesäureester (IVb). — 14.9 g *II* (mit 0.5 CH₃OH)²⁾ werden zur Lösung von 9.9 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 50 ccm Benzol gegeben, wobei Erwärmung auftritt. Man rührt 7 Stdn. bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß und erhält bei Aufarbeitung wie im vorigen Versuch 13.2 g (67%) IVb vom Zers.-P. 148°, der nach dem Umkristallisieren aus viel Benzol oder aus Xylol auf 156° steigt; orangefarbige Nadeln.

$C_{16}H_9ClN_2O_4S_2$ (392.9) Ber. C 48.92 H 2.31 Gef. C 49.03 H 2.14

Spaltung des Amids III und des Esters IVa: 7.0 g *III* oder *IVa* werden in 30 ccm 1 *n* KOCH₃-Lösung gelöst. Man gibt nach 1 Stde. 100 ccm Wasser zu und schüttelt mit 100 ccm Äther aus. Aus der wäbr. Phase fällt beim Ansäuern *I* flockig aus. Die Ätherphase enthält Benzoessäuremethylester. Ausbeute 4.1 g (83%) *I* und 1.3 g (47%) Benzoessäuremethylester aus *III*; quantitative Ausbeute an *I* aus *IVa*.

Spaltung des p-Nitro-benzoesäureesters *IVb*: Beim Schütteln von 3.5 g *IVb* mit 10 ccm 1 *n* KOCH₃-Lösung fällt nach 3 Min. ein gelber Kristallbrei an, den man mit 20 ccm Wasser verdünnt und absaugt. Ausbeute 1.1 g (68%) *p*-Nitro-benzoesäuremethylester, Schmp. 96° (aus Methanol; in Übereinstimmung mit Lit.⁴⁾). Aus dem Filtrat fallen beim Ansäuern 2.1 g (96%) *I* aus.

⁴⁾ P. PFEIFFER, I. ENGELHARDT und W. ALFUSS, Liebigs Ann. Chem. **467**, 158 (1928), und zwar S. 172.