

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

214 131

Int.Cl.³

3(51) C 07 D495/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2487 134

(22) 11.03.83

(44) 03.10.84

(71) TECHNISCHE HOCHSCHULE "CARL SCHORLEMMER" LEUNA-MERSEBURG;DD;

(72) RICHTER, ANDREAS M., DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
FANGHAENEL, EGON, PROF. DR. RER. NAT. HABIL. DIPL.-CHEM.;DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 3H,6H-1,2-DITHIOLO [4,3-C](1,2)-DITHIOL-3,6-DITHION

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-3,6-dithion. Diese Verbindung ist als Ausgangsprodukt für die Synthese weiterer Dithiolo-dithiole, Heterocyclen, Farbstoffen und Polymeren von Interesse. Die Herstellung geschieht erfindungsgemäß dadurch, daß 2,3-S- oder O-funktionalisierte Butendisäureester mit Phosphorpentasulfid oder 1,3-Di-p-anisyl-1,3-diphospha-2,4-dithietan-1,3-dithion, ggf. in Gegenwart von Schwefel, in einem Lösungsmittel wie Toluol, Xylen, Chlorbenzen oder Methoxybenzen umgesetzt werden.

Verfahren zur Herstellung von 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-3,6-dithion

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-3,6-dithion. Diese Verbindung besitzt Bedeutung für die Synthese weiterer Dithiolo-dithiole, von Heterocyclen, Farbstoffen, Polymeren und organischen Elektronenleitern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-3,6-dithion ist eine bislang nicht beschriebene Verbindung.

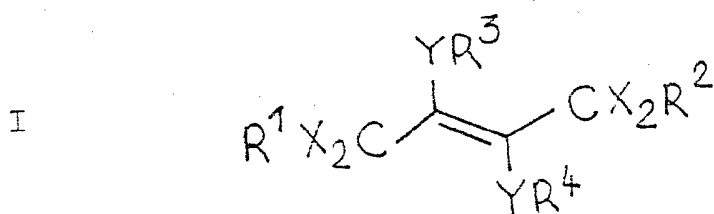
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-3,6-dithion aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten zu entwickeln.

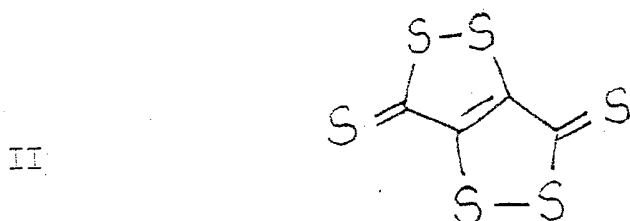
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-3,6-dithion in einfacher Weise aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten zu synthetisieren. Erfindungs-

gemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß Butendisäure-
ester bzw. deren C-Y-H-Tautomere (wenn R³ und/oder R⁴ Wasser-
stoff ist), der Formel I



wobei R¹, R², R³, R⁴ Alkyl, Aralkyl, Aryl; R³, R⁴ außerdem
Wasserstoff; und X, Y Sauerstoff oder Schwefel sein kann, mit
einem Schwefelungsmittel wie Phosphorpentasulfid oder 1,3-Di-
p-anisyl-1,3-diphospha-2,4-dithietan-1,3-dithion, ggf. in Ge-
genwart von Schwefel, in einem organischen Lösungsmittel, wie
Toluen, Xylen, Chlorbenzen oder Methoxybenzen im Temperatur-
bereich von 100 ° - 180 °C, vorzugsweise zwischen 140 ° -
160 ° C zu 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c] (1,2)-dithiol-3,6-dithion
der Formel II



umgesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

0,01 mol Butendisäurediester der Formel I werden zusammen mit
0,004 - 0,04 mol Phosphorpentasulfid und bis zu 0,3 mol
Schwefel in 20 bis 60 ml Toluol bis zur Beendigung der Bildung

von II (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie oder VIS-Spektroskopie) am Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen saugt man ausgeschiedenes Produkt ab und kristallisiert aus einem hochsiedendem Lösungsmittel um, oder man reinigt durch Chromatographie.

Ausb.: 15 - 20 % d. Th.; schwarz-grüne Kristalle;

Fp.: 258 °C (Subl. ab ca. 180 °C)

Ausführungsbeispiel 2

0,01 mol Butendisäureester der Formel I werden zusammen mit 0,004 - 0,04 mol 1,3-Di-p-anisyl-1,3-diphospha-2,4-diethan-1,3-dithion und bis zu 0,1 mol Schwefel in 20 bis 60 ml Toluol bis zur Beendigung der Bildung von II (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie oder VIS-Spektroskopie) am Sieden gehalten. Man arbeitet dann wie unter Ausführungsbeispiel 1 angegeben auf.

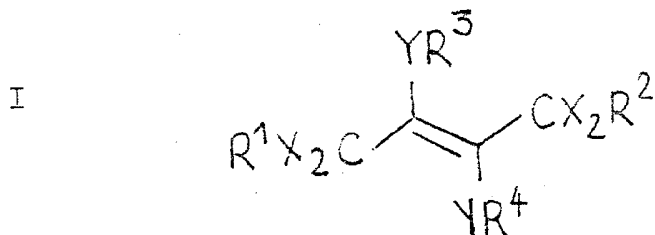
Ausb.: 8 - 15 %

Tabelle 1 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-3,6-dithion

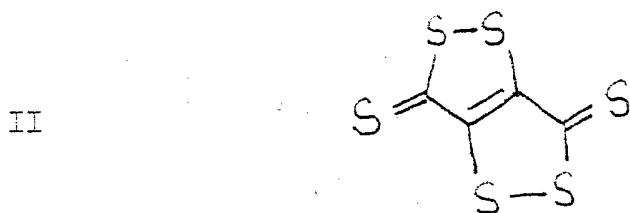
Esp.	X	Y	R ¹ =R ²	R ³ =R ⁴	Ausb. II (%)	Ausf.-bsp.
1	O	S	Me	t-Bu	18	1
2	O	S	Et	t-Bu	17	1
3	O	O	Me	H	8	2
4	O	C	Et	H	9	2

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-3,6-dithion, gekennzeichnet dadurch, daß Butendi-säureester der Formel I



wobei R¹, R², R³, R⁴ Alkyl, Aralkyl, Aryl; R³, R⁴ außerdem Wasserstoff; und X, Y Sauerstoff oder Schwefel sein kann, mit einem Schwefelungsmittel wie Phosphorpentasulfid oder 1,3-Di-p-anisyl-1,3-diphospha-2,4-dithietan-1,3-dithion, ggf. in Gegenwart von Schwefel, in einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol, Xylen, Chlorbenzen oder Methoxybenzen im Temperaturbereich von 100 ° - 180 °C, vorzugsweise zwischen 140 ° - 160 °C zu 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-3,6-dithion der Formel II



umgesetzt werden.