

① 41-43

# 4,5-亚乙二硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-酮衍生物的合成

赵富录 王小刚 王建华

(西北大学化学系, 710069, 西安, 第一作者 27 岁, 助教)

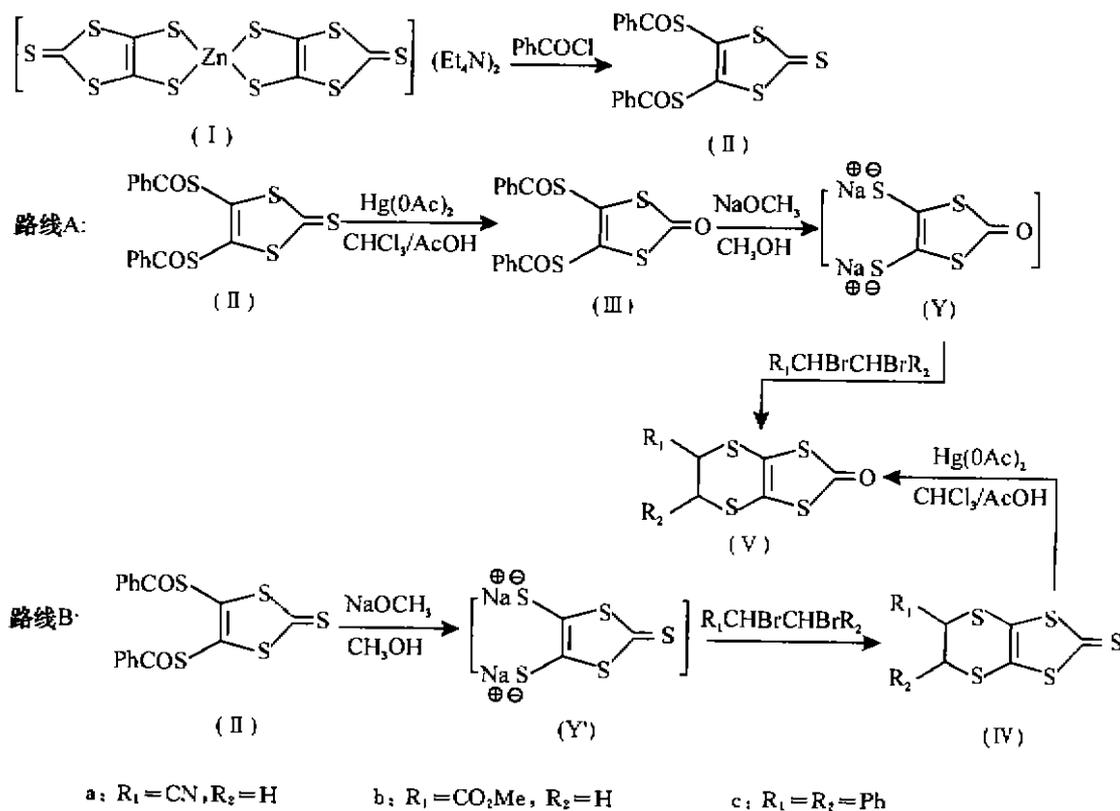
0622.4  
~~0623.5~~

**摘要** 以二(1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫)合锌酸四乙基铵盐(I)为原料, 合成四种未见文献报道的4,5-亚乙二硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮及酮IV<sub>a</sub>, IV<sub>b</sub>, V<sub>a</sub>, V<sub>b</sub>, 其中由路线A和B分别制得了V<sub>a</sub>; 对IV<sub>a</sub>和由路线A制备V<sub>b</sub>失败的原因进行了讨论。

**关键词** 4,5-亚乙二硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-酮衍生物; 4,5-亚乙二硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮衍生物; 双(亚乙二硫基)四硫富瓦烯中间体合成

分类号 O62

1983年发现双(亚乙二硫基)四硫富瓦烯(BEDT-TTF)的盐类具有超导性后, 人们对BEDT-TTF类合成产生了极大兴趣, 4,5-亚乙二硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-酮类中间体的合成便显得尤为重要。本文以锌盐(I)为原料, 经酰化得化合物(II), 然后分别由路线A和B来合成BEDT-TTF类电子给体的重要中间体V<sub>a</sub>, V<sub>b</sub>, 合成路线如下:



## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

X-4 型显微熔点仪; 岛津 IR-440 型红外分光光度计, KBr 压片法; PE2400 C, H, N 元素分析仪; 试剂无特殊要求, 均为分析纯。

### 1.2 二(1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫)合锌酸四乙基铵盐(I)的制备

参考文献[1]合成。m. p. 200°C~202°C(与文献值一致), 产率 84.5%。

### 1.3 4,5-二苯甲酰甲硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮(II)的制备

参考文献[2]合成。m. p. 141°C~143°C(文献值 143°C~144°C), 产率 71%。

元素分析  $C_{17}H_{10}O_2S_5$ : C 49.71(50.22), H 2.43(2.48), 括号内为计算值, 下同。

### 1.4 4,5-二苯甲酰甲硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-酮(III)的制备

参考文献[3]合成。得桔黄色片状晶体, 氯仿: 甲醇(1:1)重结晶, m. p. 114°C~116°C, 产率 86.8%。元素分析  $C_{17}H_{10}O_2S_4$ : C 51.83(52.30), H 2.60(2.56); IR( $\nu, cm^{-1}$ ): 3 080(w), 3 010(w), 1 698(vs), 1 670(vs), 1 620(s), 1 580(m), 1 465(w), 1 445(s), 1 200(vs), 1 175(s), 1 100(w), 1 000(w), 920(w), 880(vs), 770(s), 672(s), 638(m), 硫羰基峰消失。

### 1.5 3-氰基-2,5,7,9-四硫双环[4.3.0]-1(6)-壬烯-8-硫酮(IV<sub>a</sub>)的制备

向 4.06 g(10 mmol)(I)中加入 1.08 g(20 mmol)甲醇钠的 40 mL 绝对甲醇溶液, 氮气保护下搅拌 15 min, 待(I)全部溶解后, 加入 2.13 g(10 mmol)2,3-二溴丙腈的 10 mL 醇溶液, 边加边有黄色固体生成, 加完后继续搅拌 20 min, 静置过夜。过滤, 氯仿重结晶, 得 0.87 g 黄色针状晶体。m. p. 162°C~163°C, 产率 35%。元素分析  $C_8H_3NS_5$ : C 28.83(28.92), H 1.26(1.20), N 5.40(5.62); IR( $\nu, cm^{-1}$ ): 2 998(w), 2 925(m), 2 250(w, CN), 1 485(m), 1 410(m), 1 052(vs, C=S), 950(w), 885(w), 518(w)。

### 1.6 3-甲氧羰基-2,5,7,9-四硫双环[4.3.0]-1(6)-壬烯-8-硫酮(IV<sub>b</sub>)的制备

操作同 1.5。得黄色片状晶体, 无水乙醇重结晶, m. p. 88°C~90°C, 产率 31.9%。元素分析  $C_7H_5O_2S_5$ : C 29.43(29.78), H 1.93(2.13); IR( $\nu, cm^{-1}$ ): 2 985(w), 2 925(w), 1 742(vs, C=O), 1 495(w), 1 438(m), 1 330(m), 1 258(m), 1 195(w), 1 175(w), 1 138(w), 1 070(vs, C=S), 980(m)。

### 1.7 3-氰基-2,5,7,9-四硫双环[4.3.0]-1(6)-壬烯-8-酮(V<sub>a</sub>)的制备

1.7.1 方法 A 向 2.0 g(5.13 mmol)(II)中加入 0.697 g(10.25 mmol)乙醇钠的 40 mL 绝对乙醇溶液, 氮气保护下搅拌 1 h, 待(II)全部溶解后, 加入 1.1 g(5.16 mmol)2,3-二溴丙腈的 10 mL 乙醇溶液, 边加边有黄色固体生成, 加完后继续搅拌 20 min, 静置过夜。过滤, 氯仿重结晶, 得 0.4 g 黄色片状晶体, m. p. 150°C~153°C, 产率 33.5%。元素分析  $C_8H_3NOS_4$ : C 31.29(30.90), H 1.57(1.29), N 5.66(6.00); IR( $\nu, cm^{-1}$ ): 2 998(w), 2 925(m), 2 250(w, CN), 1 795(w), 1 740(w), 1 680(vs, C=O), 1 645(vs), 1 504(m), 1 410(m), 1 295(w), 1 010(w), 940(w), 900(m), 880(m), 840(m), 762(m), 460(w), 硫羰基峰消失。

1.7.2 方法 B 参考文献[3]合成。得黄色片状晶体, m. p. 150°C~153°C, 产率 61%。IR 同上。

### 1.8 3-甲氧羰基-2,5,7,9-四硫双环[4.3.0]-1(6)-壬烯-8-酮(V<sub>b</sub>)的制备

参考文献[3]合成。得白色片状晶体, 无水乙醇: 水(1:1)重结晶, m. p. 114°C~116°C, 产率 70.7%。元素分析  $C_7H_5O_2S_4$ : C 31.16(31.58), H 2.32(2.25); IR( $\nu, cm^{-1}$ ): 2 985(w), 2 925(w); 1 735(vs), 1 680(s), 1 640(s), 1 510(w), 1 440(s), 1 419(w), 1 305(m), 1 270(s), 1 140(w), 980(m), 895(s), 810(m), 硫羰基峰消失。

### 1.9 1,2-二溴-1,2-二苯基乙烷与化合物(II)的反应

向 2.03 g(5 mmol)(I)中加入 0.54 g(10 mmol)甲醇钠的 40 mL 绝对甲醇溶液, 氮气保护下搅拌

15 min,待(I)全部溶解后,一次性加入 1.70 g(5 mmol)1,2-二溴-1,2-二苯基乙烷,氮气保护下于 50℃~60℃加热搅拌过夜。过滤得白色固体(未反应的原料)和深红色滤液,滤液除溶剂后残余物无水乙醇重结晶,活性炭脱色,得淡黄色片状晶体, m. p. 124℃~125℃(与反式芪的熔点相同)。元素分析: C 93.05, H 6.90; 反式芪的计算值: C 93.33, H 6.67; IR( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 120(w), 3 100(w), 3 050(w), 1 602(w), 1 580(w), 1 500(m), 1 455(m), 1 075(m), 988(w), 962(s), 690(s), 520(m)。这与反式芪 IR 完全一致,说明产物为反式芪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物 $V_a$ 的制备

文献上制备酮单体均采用路线 B,本文提出了改进的路线 A。由(I)经路线 B 制备  $V_a$  的总产率为 21.4%,经路线 A 制备  $V_a$  的总产率为 29%,产率有较大提高。而且在路线 B 中,当  $IV_a$  氧化为  $V_a$  时,因  $IV_a$  难溶于氯仿,故需用大量的氯仿溶解,这给后处理带来了较大的麻烦,而路线 A 则避免了这个问题。可见,路线 A 相比路线 B 有较明显的优势,这对带强吸电子基的酮单体的制备具有指导意义。

### 2.2 化合物 $V_b$ 的制备

本文试图由路线 A 来制备  $V_b$ ,未获得成功。这可能是因为羰基氧的电负性比硫羰基硫大,使得中间体 Y 的亲核性弱于  $Y'$ ,所以 2,3-二溴丙酸甲酯难以与 Y 反应得到  $V_b$ ,却能与  $Y'$  反应得到  $IV_b$ 。同时甲氧羰基的吸电子能力弱于氰基,使得 2,3-二溴丙酸甲酯相对 2,3-二溴丙腈亲电性弱而难起亲核反应,故由路线 A 可制得  $V_a$ ,但不能制得  $V_b$ ,路线 A 对带强吸电基的 1,2-二溴化物特别有用。

### 2.3 化合物 $IV_c$ 的制备

1,2-二溴-1,2-二苯基乙烷与(I)反应没有得到预期产物  $IV_c$ ,却意外地得到脱溴产物反式芪,这可能是因为( $Y'$ )的碱性,由于硫原子的电负性比氧原子小,所以其碱性比(Y)大之故,结果引起 1,2-二溴-1,2-二苯基乙烷受热脱溴生成反式芪,其脱溴机理有待进一步研究。

## 参 考 文 献

- 1 Steimecke G, Sieler H, Kirmse R, et al. 1,3-Dithiole-2-thione-4,5-dithiolate from Carbon disulfide and alkali metal. *Phosphorous Sulfur*, 1979, 7(1):49~55
- 2 刘永成,姚钟麒. 四苯硫基四硫富瓦烯(TBT-TTF)的合成及研究. *科学通报*, 1990, 12:907~910
- 3 Varma K S, Bury A, Harris N J, et al. Improved synthesis of bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene(BEDT-TTF),  $\pi$ -donor for synthetic metals. *Synthesis*, 1987, 837~838

责任编辑 时亚丽

## Synthesis of 4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole-2-one Derivatives

Zhao Fulu Wang Xiaogang Wang Jianhua

(Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

**Abstract** 4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole-2-ones  $IV_a$ ,  $IV_b$ ,  $V_a$ ,  $V_b$  were prepared from Bis(tetraethylammonium) bis-(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate)Zincate(I). The compound  $V_a$  have been prepared through route A and B. Attamput of synthesis of  $IV_c$  and  $V_b$  from route A was unsuccessful. The reason for lack of the expected products was discussed.

**Key words** 4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole-2-one; 4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole-2-thione; BEDT-TTF intermediate synthesis