

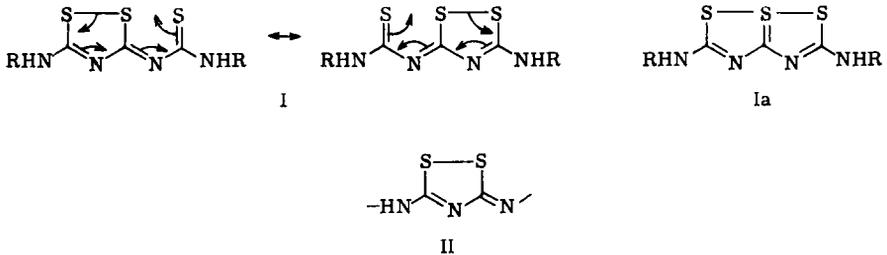
HANS BEHRINGER, MICHAEL RUFF und RUDOLF WIEDENMANN

## Synthese von 6a-Thia-thiophthenen aus Trithionen

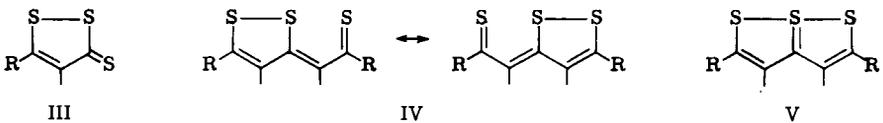
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 12. Oktober 1963)

Eine ergiebige Synthese von 6a-Thia-thiophthenen (V), ausgehend von Trithionen und aromatischen Cyanmethylketonen, wird beschrieben; einige chemische Argumente zur Konstitution werden mitgeteilt.

In einer nachfolgenden Abhandlung beschreiben wir Synthese und Reaktionen von 3,4-Diaza-6a-thia-thiophthenen I bzw. Ia<sup>\*)</sup>. Wir gehen dabei von 3,5-Diamino-1,2,4-dithiazolen (Thiureten) (II) aus, welche bereits *einen* Aza-dithia-cyclopentenkern enthalten.



In prinzipiell ähnlicher Weise lassen sich aus 1,2-Dithia-cyclopenten-(4)-thionen-(3) (Trithionen) (III) auch die Meribicyclo-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadien-thione-(5) (IV) bzw. 6a-Thia-thiophthene (V)<sup>\*)</sup> aufbauen, deren Konstitution vor allem durch die röntgenographische Analyse des Dimethylderivates V (R = CH<sub>3</sub>) gesichert ist<sup>1)</sup>.



Wir sehen in dieser Analogiebeziehung zwischen IV bzw. V und I deshalb eine starke Stütze für die Richtigkeit unserer Formeln I bzw. Ia.

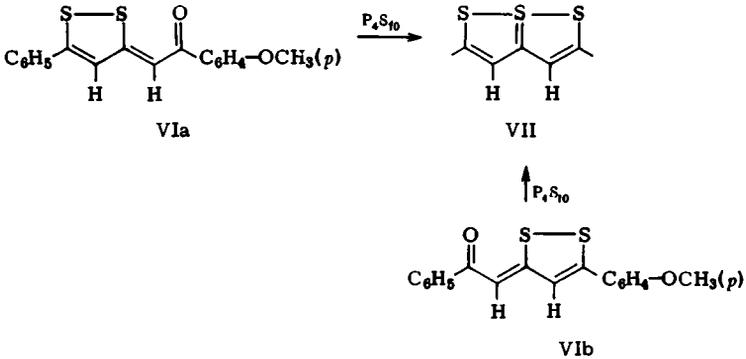
Andererseits ist die Synthese von 6a-Thia-thiophthenen aus Trithionen auch als neues chemisches Argument für die Formulierung IV bzw. V zu werten.

Die C<sub>2v</sub>-Symmetrie des Ringsystems wurde kürzlich von G. PFISTER-GUILLOUZO und N. LOZAC<sup>2)</sup> auch chemisch bewiesen: Bei der P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>-Schwefelung zweier Sauerstoff-Isolager mit vertauschten Substituenten VI a und VI b erhielten sie ein und dasselbe Trisulfid VII. Mit Hilfe unserer neuen Synthese konnten wir auf ähnliche Weise diese Symmetrie des Ringsystems bestätigen.

<sup>\*)</sup> Zur Formulierung vgl. S. 1733.

<sup>1)</sup> S. BEZZI, M. MAMMI und C. GARBUGLIO, Nature [London] **182**, 247 [1958].

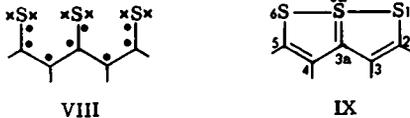
<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France **1963**, 153.



Zur Frage der Elektronenstruktur der Thiathiophthene sind außer den ursprünglich von den italienischen Autoren aufgestellten „no-bond-resonance“-Formeln IV, als Resultat der theoretischen Behandlung nach der LCAO-Methode, noch zwei weitere Vorschläge gemacht worden.

J. GIACOMETTI und G. RIGATTI<sup>3)</sup> nehmen an, daß die S-Atome nur p-Orbitale betätigen, und unterscheiden drei Arten von Bindungselektronen (vgl. VIII):

1) Das lokalisierte  $\sigma$ -Skelett, an dem je drei  $\text{sp}^2$ -Orbitale der C-Atome und die  $\text{p}_y$ -Orbitale der S-Atome beteiligt sind (—), 2) ein delokalisiertes  $\sigma$ -System, das die  $\text{p}_x$ -Orbitale aller drei S-Atome umfaßt ( $\times \times \times$ ), 3) ein delokalisiertes  $\pi$ -System, welches die acht  $\text{p}_z$ -Orbitale der fünf C- und drei S-Atome benutzt ( $\dots$ ). Zwischen den Systemen 2) und 3) wird keinerlei Wechselwirkung angenommen.



Unter strengerer Näherung behandelt K. MAEDA<sup>4)</sup> die Thiathiophthene als echte kondensierte Bicyclen mit  $\sigma$ -Bindungen zwischen allen Atomen und einem das  $\sigma$ -Skelett überlagernden, delokalisierten  $\pi$ -System. Für das mittlere S-Atom wird die Promotion eines 3p-Elektrons nach 3d angenommen, das dann mit einem weiteren 3p-Orbital hybridisiert. Die beiden Orbitale des  $\text{pd}$ -Hybrids überlappen mit 3p-Orbitalen der flankierenden Schwefelatome und bilden so zwei  $\sigma$ -Bindungen ( $\text{p}_\sigma\text{-pd}_\sigma$ -Bindungen) aus, deren Valenzwinkel  $180^\circ$  beträgt. Von den beiden restlichen 3p-Orbitalen des zentralen Schwefels wird das eine für eine  $\sigma$ -Bindung zum benachbarten Kohlenstoffatom (3a in Formel IX), das andere für die Beteiligung am delokalisierten  $\pi$ -System benutzt. Diesem Strukturbild für das quasiaromatische System entspricht die Referenzformel IX, welche im folgenden gebraucht wird<sup>4)</sup>.

U. SCHMIDT, R. SCHEURING und A. LÜTTRINGHAUS<sup>5)</sup> sowie Y. MOLLIER und N. LOZAC'H<sup>6)</sup> haben zuerst Kondensationsreaktionen von S-Methyl-trithioniumsalzen

<sup>\*)</sup> Die Bezeichnung 6a-SIV-Trithia-1.6.6a-pentalen<sup>2)</sup> ist unzutreffend ( $\pi$ -Elektronenzahl!). Statt 6a-Thia-thiophthen kann noch 6a-Thia-thieno[2.3-b]thiophen gebraucht werden.

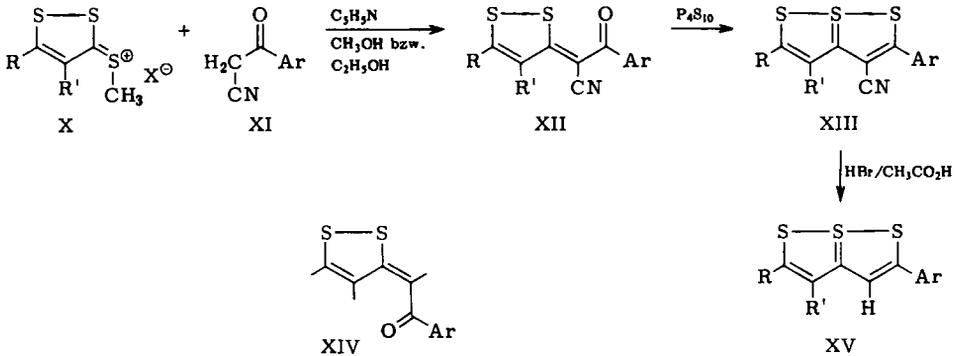
<sup>3)</sup> J. chem. Physics **30**, 1633 [1959].

<sup>4)</sup> Bull. chem. Soc. Japan **33**, 1466 [1960]; **34**, 785, 1166 [1961]; C. A. **55**, 14055<sup>i</sup> [1961]; **56**, 105<sup>i</sup>, 5531<sup>d</sup> [1962].

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. **630**, 116 [1960]; A. LÜTTRINGHAUS und U. SCHMIDT, Chemiker-Ztg. **77**, 135 [1953].

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. France **1960**, 213, 700; **1963**, 157.

X vorwiegend mit cyclischen aktiven Methylenverbindungen durchgeführt. Als acyclische Komponenten eignen sich, wie wir feststellten, besonders gut aromatische Cyanmethylketone XI. Da auch *disubstituierte* Trithione, wie z. B. 4-Benzoyl-5-phenyl-trithion, und kondensierte, wie Benzotrithion, in Form ihrer *S*-methylierten Salze eingesetzt werden können, ist durch die Vielfalt sowohl der bekannten Trithione wie der Cyanmethylketone die Möglichkeit gegeben, 4-Cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienone-(5) XII mit vielfach variablen Substituenten R, R' bzw. Ar darzustellen\*).



G. GUILLOUZO<sup>7)</sup> sieht in den relativ niedrigen Wellenzahlen der  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden (1500 bis 1600/cm) bei Oxodisulfiden des Typs XII (mit H statt CN) ein Indiz für die *cis*-Konfiguration. Y. MOLLIER und N. LOZAC<sup>8)</sup> fanden bei einigen Oxodisulfiden, bei welchen aus sterischen Gründen möglicherweise die *trans*-Konfiguration XIV vorliegen kann, die Carbonylbanden um 50 bis 80/cm nach höheren Wellenzahlen verschoben.

Bei unseren 4-Cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienonen-(5) XII treten die ersten Banden im Doppelbindungsgebiet bei 1535–1550/cm auf. Mit Vorbehalt kann man hiernach für die Cyanverbindungen ebenfalls die *cis*-Konfiguration, entsprechend XII, annehmen. Leider war die Umwandlung in bekannte Oxodisulfide nicht möglich, da bei der sauren Verseifung von z. B. XII (R = (*p*)CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = H, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) nicht, wie erwünscht, die Nitrilgruppe in 4-Stellung eliminiert wird, sondern unter Abspaltung des Benzoylrests eine Carbonsäure entsteht.

Wir haben deshalb direkt die 4-Cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienone-(5) mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> geschwefelt, vorteilhaft in Diäthylenglykoldiäthyläther (Diglyme) als Lösungsmittel. Die in 80- bis 95-proz. Ausbeute entstandenen Trisulfide XIII erwiesen sich, verglichen

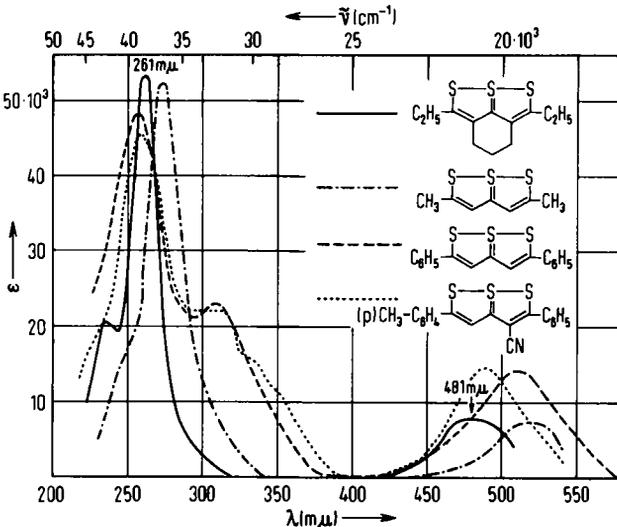
\*<sup>1)</sup> Zusatz b. d. Korr. (3. 12. 63): E. KLINGSBERG (J. Amer. chem. Soc. **85**, 3244 [1963]) beschreibt die Kondensation von 4-Phenyl-1.2-dithiolium-hydrogensulfat mit Methyl- bzw. Methylen-ketonen zu Epidithio-1-aryl-4-phenyl- $\Delta^{2,4}$ -pentadienonen-(1). Die Übertragung dieses Verfahrens auf 3-Phenyl-1.2-dithioliumsalz ergibt nur schlechte Ausbeuten, weshalb auf die gleiche Weise, wie hier beschrieben, aus *S*-Methyl-5-phenyl-trithionium-methosulfat und Cyanacetophenon 2.5-Diphenyl-6a-thia-thiophthen dargestellt wurde. Auch 5-Phenyl-1.2-dithiol-*on*-(3) läßt sich mit Cyanacetophenon und Phosphoroxchlorid zum entsprechenden (cyansubstituierten) Epidithio-pentadienon kondensieren.

<sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. France **1958**, 1316.

<sup>8)</sup> Bull. Soc. chim. France **1960**, 700; **1963**, 157.

mit den Oxodisulfiden XII, bezeichnenderweise als sehr stabile Verbindungen. Durch methanolisches Kaliumhydroxyd wurden sie, wie von echten Thiathiophthenen zu erwarten, nicht angegriffen, und zur Eliminierung der CN-Gruppe war ein 30- bis 150 stdg. Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure/Eisessig erforderlich. Das auf diese Weise aus dem 5-Phenyl-trithioniumsalz X ( $R = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ) und  $\omega$ -Cyan-acetophenon (XI;  $Ar = C_6H_5$ ) dargestellte Trisulfid war identisch mit dem bekannten, aus symmetrischem Dibenzoyl-aceton mit  $P_4S_{10}$  nach G. TRAVERSO<sup>9)</sup> dargestellten 2.5-Diphenyl-6a-thia-thiophthen.

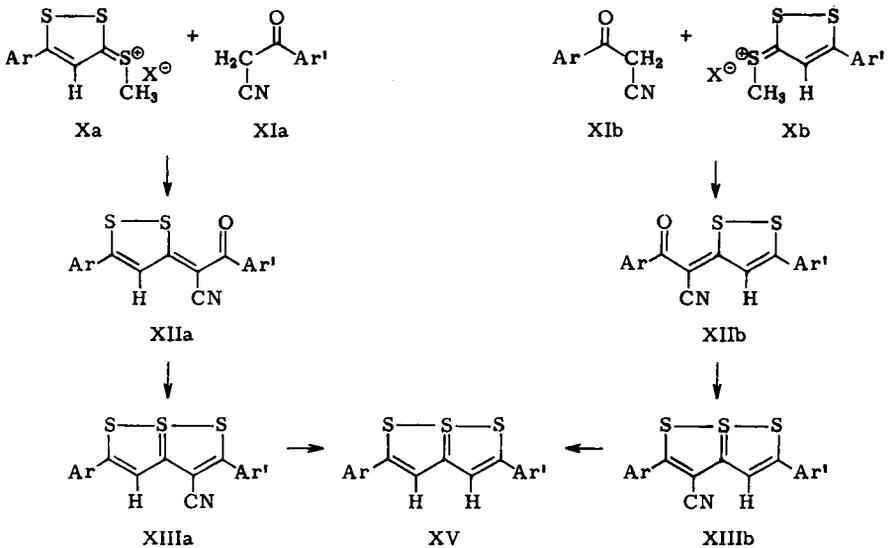
Auch die cyansubstituierten Trisulfide sind somit nach XIII zu formulierende Thia-thiophthene. Dafür spricht außer dem UV-Spektrum (Abbild.) auch die Tatsache, daß beim Übergang von XII zu XIII an Stelle der Carbonylbanden im CS-Doppelbindungsbereich (1150–1250/cm) *keine* neuen Banden auftreten, während Y. MOLLIER und N. LOZAC'H<sup>8)</sup> bei den Schwefelungsprodukten ihrer Oxodisulfide mit vermutlicher *trans*-Konfiguration solche gefunden haben.



UV-Spektren (in Cyclohexan bzw. Dioxan) von ——— 2.5-Diäthyl-3.4-trimethylen- (XVII), — — — — 2.5-Dimethyl-, - - - - 2.5-Diphenyl-6a-thia-thiophthen und ······ von 5-Phenyl-2-[*p*-tolyl]-4-cyan-6a-thia-thiophthen

Geht man von je zwei *S*-Methyl-trithionium-Salzen X a bzw. X b und  $\omega$ -Cyan-acetophenonen XI a bzw. XI b mit sinngemäß vertauschten Substituenten aus, so sollte über die isomeren Oxodisulfide XII a bzw. XII b und Cyan-thia-thiophthene XIII a bzw. XIII b bei der anschließenden sauren Verseifung ein und dasselbe Endprodukt XV entstehen.

<sup>9)</sup> Ann. Chimica 44, 1027 [1954].

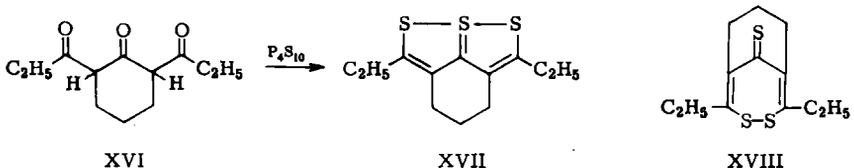


Wir haben diesen Symmetriebeweis für das Thia-thiophthen-Ringsystem mit den drei in der Tabelle aufgeführten Verbindungsparen geführt.

Identische 6a-Thia-thiophthene XV aus vertauscht substituierten Reaktionspartnern

1	X a (Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) XI a (Ar' = (p)H <sub>3</sub> C·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	X b (Ar' = (p)H <sub>3</sub> C·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) XI b (Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
2	X a (Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) XI a (Ar' = (p)Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	X b (Ar' = (p)Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) XI b (Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
3	X a (Ar = (p)Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) XI a (Ar' = (p)H <sub>3</sub> C·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	X b (Ar' = (p)H <sub>3</sub> C·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) XI b (Ar = (p)Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )

Schließlich haben wir aus dem 1.3.5-Triketon XVI<sup>10)</sup> durch P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>-Schwefelung nach l. c.<sup>11)</sup> das 2.5-Diäthyl-3.4-trimethylen-6a-thia-thiophthen (XVII) dargestellt. Das typische Thiathiophthen-UV-Spektrum (Abbild.) läßt an der Struktur nicht zweifeln. Seine Existenz widerlegt die früher für die „Thiothiophthene“ vertretene Siebenring-Formel XVIII, die in diesem Fall aus sterischen Gründen nicht in Frage kommt.



Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir ergebenst für die Förderung unserer Arbeiten. Die Mikroanalysen wurden von Frau L. SCHWARZ und Herrn H. SCHULZ ausgeführt, die UV- und IR-Spektren von Fräulein D. PETER und Herrn H. HUBER aufgenommen.

<sup>10)</sup> S. HÜNIG, D.A.S. 1 070 163 (B 49479/12°).

<sup>11)</sup> F. ARNDT, P. NACHTWEY und J. PUSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1633 [1925].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

1. Kondensation von *S*-Methyl-trithonium-Salzen mit  $\omega$ -Cyan-acetophenonen

Die folgenden *S*-Methyl-trithonium-Salze bzw.  $\omega$ -Cyan-acetophenone waren nicht bekannt:

*S*-Methyl-5-[*p*-tolyl]-trithonium-jodid (*X*;  $R = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ,  $X = J$ ): 15.0 g (0.067 Mol) 5-[*p*-Tolyl]-trithion<sup>12)</sup> wurden in 400 ccm Butylacetat mit 38.3 g (0.27 Mol) Methyljodid 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten kristallisierten nach mehreren Stdn. 23 g (94%) goldglänzende Blättchen aus. Aus Methanol Schmp. 147–152°.

$C_{11}H_{11}S_3J$  (366.3) Ber. C 36.06 H 3.03 Gef. C 36.31 H 3.21

*S*-Methyl-5-[*p*-chlor-phenyl]-trithonium-jodid (*X*;  $R = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ,  $X = J$ ): Aus 12.2 g (0.05 Mol) 5-[*p*-Chlor-phenyl]-trithion<sup>12)</sup> und 28.2 g (0.20 Mol) Methyljodid in 300 ccm Butylacetat wurden wie oben 18.5 g (96%) bronzefarbene Blättchen erhalten. Aus Methanol Schmp. 140–143°.

$C_{10}H_8ClS_3J$  (386.7) Ber. C 31.05 H 2.08 Gef. C 31.33 H 2.25

Cyanmethyl-[*p*-tolyl]-keton (*XI*;  $Ar = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ): Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die von  $\omega$ -Cyan-acetophenon<sup>13,14)</sup>.

148 g KCN (2.27 Mol) in 410 ccm Wasser wurden mit einer Lösung von 148 g *p*-Methylphenacylbromid (0.69 Mol) in 410 ccm Äthanol vermischt und gelinde erwärmt, bis das Phenacylbromid sich gelöst hatte. Die Reaktionswärme ließ die Temperatur auf 40–50° ansteigen. Je tiefer man diese hielt, umso weitgehender war eine Braunfärbung der Lösung vermeidbar. Nach 1/2 stdg. Stehenlassen verdünnte man mit 600 ccm Wasser und filtrierte. Aus dem Filtrat, das das K-Salz des Cyanketons enthält, wurde mit eiskalter, verd. Salzsäure das Keton abgeschieden. 57 g (57%), zweimal aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 101.5–103.5° (aus Wasser 103.5–104.5°).

$C_{10}H_9NO$  (159.2) Ber. C 75.45 H 5.70 N 8.80 Gef. C 75.61 H 5.74 N 8.86

Cyanmethyl-[*p*-chlor-phenyl]-keton (*XI*,  $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ) war bereits von V. MEYER<sup>15)</sup> nach einer anderen Methode dargestellt worden, jedoch ist das obige Verfahren besser. Aus 147 g KCN und 147 g *p*-Chlor-phenacylbromid wurden 45 g (40%) des Cyanmethylketons erhalten. Aus Äthanol Schmp. 124.5–126°.

$C_9H_6ClNO$  (179.6) Ber. C 60.19 H 3.37 Gef. C 60.23 H 3.39

Die Darstellung der 1.5-Diaryl-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienone-(5) wurde nach folgender allgemeiner Vorschrift durchgeführt:

Man übergießt das *S*-Methyl-5-aryl-trithonium-Salz (*X*) mit käuflichem absol. Äthanol oder Methanol, bringt zum Sieden (wobei sich ein Teil des Salzes löst) und gibt dann unter Rühren eine Lösung der äquimolaren Menge des Cyanacetophenons (*XI*) in käuflichem absol. Äthanol dazu und versetzt schließlich mit einigen Tropfen Pyridin. Unter Dunkelfärbung der hellroten Lösung und kräftiger Mercaptanentwicklung setzt die Reaktion ein. Nach 5–10 Min. bildet sich ein hell- bis dunkelgelber, voluminöser, watteartiger Niederschlag. Man läßt dann noch 15–20 Min. sieden, saugt nach dem Erkalten scharf ab und wäscht mit Methanol nach. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von etwas Wasser meist noch eine kleine Menge des Produktes gewonnen werden. Die tiefgelben Oxodisulfide (45–65%) können aus Äthanol, Äthanol/Pyridin oder Pyridin umkristallisiert werden.

\*) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

<sup>12)</sup> A. THUILLIER und J. VIALLE, Bull. Soc. chim. France 1959, 1398.

<sup>13)</sup> S. GABRIEL und G. ESCHENBACH, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 1127 [1897].

<sup>14)</sup> A. HANTZSCH und A. OBRÉGIA, Liebigs Ann. Chem. 266, 326 [1891].

<sup>15)</sup> J. prakt. Chem. [2] 92, 182 [1915].

*1.5-Diphenyl-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienon-(5)* (XII;  $R = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ,  $Ar = C_6H_5$ ): 7.06 g (20 mMol) *X* ( $R = C_6H_5$ ;  $R' = H$ ,  $X = J$ ) wurden in 180 ccm absol. Äthanol suspendiert, mit 2.9 g (20 mMol) *XI* ( $Ar = C_6H_5$ ) in 50 ccm absol. Äthanol und 5 ccm Pyridin 20 Min. gekocht. 3.9 g (61%) gelbe, watteartig verfilzte Nadeln vom Schmp. 196–197°.

$C_{18}H_{11}NOS_2$  (321.4) Ber. C 67.28 H 3.44 S 19.92 Gef. C 67.75 H 3.45 S 19.58

*1.5-Di-[*p*-tolyl]-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienon-(5)* (XII;  $R = Ar = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ): 4.77 g (30 mMol) *XI* ( $Ar = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) wurden mit 11 g (30 mMol) *X* ( $R = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ,  $X = J$ ) in 130 ccm siedendem Äthanol unter Zusatz von etwas Pyridin kondensiert. Man kochte noch 15 Min. und saugte nach dem Erkalten den hellgelben Festkörper ab. Aus Pyridin 5.6 g (53%) glänzende, gelbe Nadeln, Schmp. 199–200°.

$C_{20}H_{15}NOS_2$  (349.5) Ber. C 68.73 H 4.33 S 18.35 Gef. C 68.40 H 4.36 S 18.41

*1.5-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienon-(5)* (XII;  $R = Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ): 11.6 g (30 mMol) *X* ( $R = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ,  $X = J$ ) wurden heiß in 120 ccm Äthanol gelöst und unter Rühren mit 5.38 g (30 mMol) *XI* ( $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ) in 10 ccm Pyridin versetzt und noch 15 Min. weitergekocht. Das gelbe Reaktionsprodukt wurde aus Pyridin umkristallisiert. Dunkelgelbe, verfilzte Nadeln. 5.3 g (45%). Schmp. 234–235°.

$C_{18}H_9Cl_2NOS_2$  (390.3) Ber. C 55.39 H 2.33 N 3.59 S 16.43  
Gef. C 55.07 H 2.50 N 3.75 S 16.10

*5-Phenyl-1-[*p*-methoxy-phenyl]-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienon-(5)* (XII;  $R = (p)CH_3O \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ,  $Ar = C_6H_5$ ): 8.52 g (20 mMol) *S-Methyl-5-[*p*-methoxy-phenyl]-trithionium-tosylat* wurden in 60 ccm absol. Pyridin heiß gelöst und dazu eine Lösung von 2.90 g (20 mMol) *Benzoylacetoneitril* in 10 ccm absol. Pyridin unter Rühren innerhalb von 2 Min. gegeben. Dann wurde noch 5 Min. weiter erwärmt, auf 50° abgekühlt und mit Wasser auf das doppelte bis dreifache Volumen verdünnt. Nach anfänglicher Trübung kristallisierten feine, gelbe Nadelchen aus. Aus käuflichem absol. Äthanol mit etwas Pyridinzusatz kamen 4.8 g (69%), Schmp. 187–189°.

$C_{19}H_{13}NO_2S_2$  (351.5) Ber. C 64.94 H 3.73 N 3.98 S 18.25  
Gef. C 64.72 H 3.77 N 4.00 S 17.85

*1-Phenyl-5-[*p*-methoxy-phenyl]-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienon-(5)* (XII;  $R = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ,  $Ar = (p)CH_3O \cdot C_6H_4$ ): Zur Lösung von 7.92 g (20 mMol) *S-Methyl-5-phenyl-trithionium-tosylat* in 70 ccm siedendem absol. Äthanol wurde eine Lösung von 3.50 g (20 mMol) *p-Methoxy-benzoylacetoneitril* in 10 ccm absol. Äthanol gegeben. Dann wurden der heißen Lösung 5 ccm absol. Pyridin tropfenweise zugesetzt und noch 30 Min. im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurden die schon während der Reaktion sich abscheidenden, orange-gelben Nadeln abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Sie waren meist schon analysenrein. 4.35 g (62%), Schmp. 164–166°. (Umkristallisierbar aus Äthanol/Pyridin (1:1)).

$C_{19}H_{13}NO_2S_2$  (351.5) Ber. C 64.92 H 3.72 S 18.22 Gef. C 65.13 H 3.72 S 18.44

*1.5-Diphenyl-2-benzoyl-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienon-(5)* (XII;  $R = C_6H_5$ ,  $R' = COC_6H_5$ ,  $Ar = C_6H_5$ ): 3.12 g (10 mMol) *5-Phenyl-4-benzoyl-trithion* in 100 ccm absol. Benzol wurden mit 2.13 g (0.15 Mol) *Methyljodid* 2 1/2 Stdn. auf 55° erwärmt. Dabei kristallisierten rote Nadeln aus, von welchen die Lösung nach dem Erkalten dekantiert wurde. Nach Waschen mit Benzol wurde das restliche Lösungsmittel durch Erwärmen i. Vak. verjagt (Schmp. des Salzes 151° (Zers.)). Im gleichen Kolben wurden dazu 1.45 g (10 mMol) *Benzoylacetoneitril* in 50 ccm absol. Pyridin gegeben und auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt. Erst im Laufe der Reaktion löste sich das Trithioniumsalz vollständig auf (20 Min.). Beim

Abkühlen kristallisierten zitronengelbe Nadeln aus, die zur Analyse aus Äthanol/Pyridin umkristallisiert wurden. 2.70 g (63%, bez. auf eingesetztes Trithion). Schmp. 200–202°.

$C_{25}H_{15}NO_2S_2$  (426.5) Ber. C 70.40 H 3.54 S 15.02 Gef. C 70.63 H 3.39 S 15.33

*3-[ $\omega$ -Cyan-phenacyliden]-1.2-benzodithiol*: 3.26 g (10 mMol) *S-Methyl-benzotrithionium-jodid* wurden in 100 ccm Methanol heiß gelöst und beim Siedepunkt eine Lösung von 1.45 g (10 mMol)  *$\omega$ -Cyan-acetophenon* in 20 ccm Methanol und 2.5 ccm Pyridin zugegeben. Nach 10 Min. Rückflußkochen ließ man erkalten. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle wurden mit Methanol gut ausgewaschen und aus Äthanol/Pyridin (1:1) umkristallisiert. 1.7 g (58%) gelbe, glänzende Nadeln, Schmp. 194°.

$C_{16}H_9NOS_2$  (295.4) Ber. C 65.05 H 3.08 N 4.75 Gef. C 65.45 H 2.88 N 4.89

Statt Cyanmethyl-aryl-ketonen können auch die zugehörigen *Aroylacetamide* mit Trithion-Salzen kondensiert werden:

*1.5-Diphenyl-4-carbamoyl-epidithio- $\Delta^{1.3}$ -pentadienon-(5)*: 3.96 g (10 mMol) *S-Methyl-5-phenyl-trithionium-tosylat* und 1.63 g (10 mMol) *Benzoylacetamid* wurden mit 50 ccm absol. Äthanol versetzt und 40 Min. unter Rückfluß erhitzt. Im Laufe der Reaktion kristallisierten gelbe, verfilzte Nadelchen aus, die nach dem Abkühlen aus Äthanol/Pyridin (1:1) umkristallisiert wurden. 1.90 g (56%), Schmp. 230–231°.

$C_{18}H_{13}NO_2S_2$  (339.4) Ber. C 63.69 H 3.86 S 18.89 Gef. C 63.53 H 4.18 S 18.66

*1-Phenyl-5-[*p*-tolyl]-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1.3}$ -pentadienon-(5)* (XII a;  $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ): 10.6 g (30 mMol) *Xa* ( $Ar = C_6H_5$ ) in 100 ccm siedendem Äthanol wurden mit einer Lösung von 4.77 g (30 mMol) *XIa* ( $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) in 6 ccm Pyridin umgesetzt und noch 15 Min. gekocht. 5.7 g (57%) gelber, watteartiger Niederschlag, aus Pyridin Schmp. 179–180°.

$C_{19}H_{13}NOS_2$  (335.5) Ber. C 68.02 H 3.91 S 19.12 Gef. C 68.33 H 4.01 S 18.69

*5-Phenyl-1-[*p*-tolyl]-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1.3}$ -pentadienon-(5)* (XII b;  $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ): Zu 11 g (30 mMol) *Xb* ( $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) und 3 ccm Pyridin in 130 ccm siedendem absol. Äthanol wurde unter Rühren eine Lösung von 4.35 g (30 mMol) *XIb* ( $Ar = C_6H_5$ ) in 30 ccm Äthanol und 3 ccm Pyridin getropft. Nach 15 Min. Sieden saugte man das intensiv gelbe Produkt ab. Gelbglänzende Nadeln aus Toluol oder aus Äthanol mit Pyridinzusatz. 6.0 g (60%), Schmp. 179–180°.

$C_{19}H_{13}NOS_2$  (335.5) Ber. C 68.02 H 3.91 N 4.18 S 19.12  
Gef. C 68.25 H 4.05 N 4.26 S 19.13

UV-Spektrum (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 444.4 (26260); 322.5 (14206); 230 m $\mu$  (30755).

*1-Phenyl-5-[*p*-chlor-phenyl]-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1.3}$ -pentadienon-(5)* (XII a;  $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ): 10.57 g (30 mMol) *Xa* ( $Ar = C_6H_5$ ) wurden in 100 ccm siedendem Äthanol mit einer Lösung von 5.39 g (30 mMol) *XIa* ( $Ar' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ) in 10 ccm Pyridin umgesetzt. Nach 10 Min. war die Reaktion beendet. 2.6 g (58%) intensiv gelbe Flocken aus Äthanol/Pyridin (3:1), Schmp. 213–214°.

$C_{18}H_{10}ClNOS_2$  (355.9) Ber. C 60.74 H 2.84 S 18.02 Gef. C 61.14 H 3.03 S 18.11

*5-Phenyl-1-[*p*-chlor-phenyl]-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1.3}$ -pentadienon-(5)* (XII b;  $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ): 9.67 g (25 mMol) *Xb* ( $Ar' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ) in 100 ccm Äthanol wurden zum Sieden gebracht und mit einer Lösung von 3.63 g (25 mMol) *XIb* ( $Ar = C_6H_5$ ) und 5 ccm Pyridin in 20 ccm Äthanol versetzt. Es bildete sich sofort ein dicker, gelber Niederschlag. Man ließ noch 10 Min. sieden und saugte nach dem Abkühlen ab. Aus Pyridin 5.1 g (57%) vom Schmp. 295–298°.

$C_{18}H_{10}ClNOS_2$  (355.9) Ber. C 60.74 H 2.84 S 18.02 Gef. C 61.28 H 3.09 S 17.72

*1-[p-Chlor-phenyl]-5-[p-tolyl]-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienon-(5)* (XIIa;  $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ): Zu einer siedenden Lösung von 9.67 g (25 mMol) *Xa* ( $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ) in 110 ccm Äthanol wurde unter Rühren eine Lösung von 3.98 g (25 mMol) *XIa* ( $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) und 5 ccm Pyridin in 20 ccm Äthanol gegeben und noch 20 Min. weitergerührt. Das gelbe Reaktionsprodukt (4.4 g; 47%) wurde aus Pyridin umkristallisiert, Schmp. 261–262.5°.

$C_{19}H_{12}ClNOS_2$  (369.9) Ber. C 61.69 H 3.27 N 4.79 S 17.33  
Gef. C 61.73 H 3.26 N 4.69 S 17.74

*5-[p-Chlor-phenyl]-1-[p-tolyl]-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienon-(5)* (XIIb;  $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ): 5.39 g (30 mMol) *XIb* ( $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ) in 50 ccm Äthanol und 5 ccm Pyridin wurden unter Rühren zu 11 g (30 mMol) *Xb* ( $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) in 130 ccm siedendem Äthanol gegeben und 20 Min. weiter im Sieden gehalten. Das gelbe Reaktionsprodukt (7.2 g; 65%) wurde aus Toluol oder besser aus Pyridin umkristallisiert. Schmp. 231–232°.

$C_{19}H_{12}ClNOS_2$  (369.9) Ber. C 61.69 H 3.27 S 17.33 Gef. C 61.97 H 3.47 S 17.63

## 2. 2.5-Diaryl-4-cyan-6a-thia-thiophthene

### (1.5-Diaryl-4-cyan-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadien-thione-(5)) (XIII)

10 mMol *Oxodisulfid XII* wurden in 65–150 ccm Diäthylenglykoldiäthyläther \*) auf 115 bis 150° erhitzt. Nach Zugabe von 0.01–0.015 Mol  $P_4S_{10}$ , das vorher mit Schwefelkohlenstoff gereinigt wurde, setzte die Schwefelung unter stürmischer Schwefelwasserstoffentwicklung und Dunkelrotfärbung der vorher tiefgelben Lösung ein. Man hielt das Reaktionsgemisch noch 20–25 Min. bei 125–160°. Bei dieser Temperatur wurde von dem sich absetzenden Ungelösten in einen vorgewärmten Erlenmeyer-Kolben dekantiert. Das Schwefelungsprodukt kristallisierte meist schon bei 100° in schön glänzenden, dunkelroten, verfilzten Nadeln aus. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur saugte man ab und wusch mit Methanol gut nach.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig bzw. einem äquimolaren Gemisch aus Eisessig und Pyridin (Pyridinacetat) wurden analysenreine Produkte erhalten (84–96% Ausb.).

*2.5-Diphenyl-4-cyan-6a-thia-thiophthen* (XIII;  $R = Ar = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ): 3.21 g (10 mMol) *XII* ( $R = Ar = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ), in 50 ccm Diglyme gelöst, wurden bei 140° mit 3.0 g  $P_4S_{10}$  versetzt und 20 Min. bei 150° gerührt. Aus Eisessig 3.1 g (91%) rote, verfilzte Nadeln vom Schmp. 214–215°.

$C_{18}H_{11}NS_3$  (337.5) Ber. C 64.06 H 3.28 S 28.50 Gef. C 64.43 H 3.13 S 28.35

Dieselbe Verbindung wurde auch bei der Schwefelung von *1.5-Diphenyl-4-carbamoyl-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienon-(5)* mit  $P_4S_{10}$  in Diglyme oder  $CS_2$  erhalten. Gleichzeitig mit der Thiathiophthenbildung erfolgt also ein Übergang der Carbonamid-Gruppe in die Cyan-Gruppe.

*2.5-Di-[p-tolyl]-4-cyan-6a-thia-thiophthen* (XIII;  $R = Ar = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ): 3.5 g (10 mMol) *XII* ( $R = Ar = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ) wurden bei 125° in 65 ccm Diglyme gelöst und mit 3.3 g  $P_4S_{10}$  versetzt. Dann erhitze man noch 15 Min. auf 140–160°. Das hellrote Schwefelungsprodukt wurde aus Eisessig umkristallisiert. 3.4 g (93%), Schmp. 163–165°.

$C_{20}H_{15}NS_3$  (365.5) Ber. C 65.72 H 4.14 N 3.83 S 26.32  
Gef. C 65.82 H 4.31 N 3.75 S 26.35

\*) 500 ccm handelsübliches Diglyme (95-proz.) wurden zur Beseitigung der mit  $P_4S_{10}$  reagierenden Verunreinigungen 2 Stdn. lang mit 5 g  $P_4S_{10}$  unter Rückfluß erhitzt und dann unter Normaldruck abdestilliert. Die Schwefelung gelingt in den meisten Fällen auch in Pyridin und Xylol, jedoch mit wesentlich niedrigeren Ausbeuten.

2.5-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-4-cyan-6a-thia-thiophthen (XIII;  $R = Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ): 3.9 g (10 mMol) XII ( $R = Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ) wurden bei 150° in 150 ccm Diglyme gelöst und mit 3.7 g  $P_4S_{10}$  versetzt. Dann wurde noch 15 Min. bei 160° gehalten, dabei kristallisierte das Schwefelungsprodukt bereits aus. Aus Pyridinacetat tiefdunkelrote, kurze Nadeln. 3.6 g (89%), Schmp. 287–289°.

$C_{18}H_9Cl_2NS_3$  (406.4) Ber. C 53.22 H 2.24 N 3.45 S 23.67

Gef. C 53.37 H 2.59 N 3.27 S 24.19

5-Phenyl-4-cyan-2.3-benzo-6a-thia-thiophthen: 2.95 g (10 mMol) 3-( $\omega$ -Cyan-phenacyliden)-1.2-benzodithiol wurden in 75 ccm Diglyme auf 165° erhitzt und 5 g dest.  $P_4S_{10}$  eingetragen. Man hielt 15–20 Min. bei 150° und dekantierte noch heiß vom Rückstand ab. Das auskristallisierte Rohprodukt wurde kräftig mit Äthanol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. 2.4 g (78%), Schmp. 187–188°.

$C_{16}H_9NS_3$  (311.5) Ber. N 4.49 Gef. N 4.04

2-Phenyl-5-[*p*-tolyl]-4-cyan-6a-thia-thiophthen (XIIIa;  $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ): 2.52 g (7.5 mMol) XIIa ( $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) wurden in 45 ccm Diglyme auf 115° erhitzt und dazu 2.33 g  $P_4S_{10}$  gegeben, dann noch 25 Min. bei 125° gehalten. 2.34 g (88%) rote, verfilzte Nadeln aus Eisessig, Schmp. 179–180°.

$C_{19}H_{13}NS_3$  (351.5) Ber. N 3.98 S 27.37 Gef. N 3.63 S 27.14

5-Phenyl-2-[*p*-tolyl]-4-cyan-6a-thia-thiophthen (XIIIb;  $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ): Eine Lösung von 3.36 g (10 mMol) XIIb ( $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) in 75 ccm Diglyme versetzte man bei 120° mit 3.1 g  $P_4S_{10}$  und hielt noch 15 Min. bei 135°. Beim Abkühlen kristallisierten 3.3 g (94%) stark glänzende, rote Blättchen. Aus Eisessig Schmp. 174 bis 176°.

$C_{19}H_{13}NS_3$  (351.5) Ber. C 64.92 H 3.73 N 3.98 S 27.37

Gef. C 64.55 H 3.89 N 3.89 S 27.00

UV-Spektrum (Dioxan):  $\lambda_{max}$  (e) 489 (14600); 346 (12800); 307 (22100); 259 m $\mu$  (46455).

2-Phenyl-5-[*p*-chlor-phenyl]-4-cyan-6a-thia-thiophthen (XIIIa;  $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ): 3.56 g (10 mMol) XIIa ( $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ) in 100 ccm Diglyme erhitzte man auf 130° und gab 3.4 g  $P_4S_{10}$  zu. Man hielt das Gemisch noch 20 Min. bei 140°, dann war die Schwefelung beendet. 3.26 g (86%) schöne, dunkelrote Nadeln. Aus Pyridinacetat Schmp. 232–233°.

$C_{18}H_{10}ClNS_3$  (371.9) Ber. N 3.77 S 25.86 Gef. N 3.65 S 25.13

5-Phenyl-2-[*p*-chlor-phenyl]-4-cyan-6a-thia-thiophthen (XIIIb;  $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ): 3.56 g (10 mMol) XIIb ( $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ) wurden in 130 ccm Diglyme auf 150° erhitzt und dazu 3.3 g  $P_4S_{10}$  gegeben. Man hielt noch 30 Min. bei 155°. 3.1 g (84%) watteartig verfilzte Nadeln. Aus Eisessig Schmp. 217–218°.

$C_{18}H_{10}ClNS_3$  (371.9) Ber. C 58.13 H 2.71 N 3.77 S 25.86

Gef. C 58.50 H 2.75 N 3.60 S 25.80

2-[*p*-Chlor-phenyl]-5-[*p*-tolyl]-4-cyan-6a-thia-thiophthen (XIIIa;  $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ): Zu einer auf 150° erhitzten Lösung von 3.7 g (10 mMol) XIIa ( $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) in 110 ccm Diglyme gab man 3.5 g  $P_4S_{10}$  und hielt noch 15 Min. bei 150°. Die anfallenden, dunkelroten verfilzten Nadeln kristallisierte man aus Pyridinacetat um. 3.44 g (89%), Schmp. 235–236°.

$C_{19}H_{12}ClNS_3$  (386.0) Ber. C 59.13 H 3.13 N 3.63 S 24.92

Gef. C 58.85 H 3.15 N 3.62 S 25.34

5-[*p*-Chlor-phenyl]-2-[*p*-tolyl]-4-cyan-6a-thia-thiophthen (XIIIb;  $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ): 3.7 g (10 mMol) XIIIb ( $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) in 100 ccm Diglyme wurden auf 140° erhitzt und 3.5 g  $P_4S_{10}$  eingetragen. Nach 20 Min. war die Schwefelung beendet. Das intensiv rote Schwefelungsprodukt wurde aus Pyridinacetat umkristallisiert. 3.3 g (86%), Schmp. 229–230°.

$C_{19}H_{12}ClNS_3$  (386.0) Ber. C 59.13 H 3.13 N 3.63 Gef. C 59.53 H 3.24 N 3.56

### 3. 2.5-Diaryl-6a-thia-thiophthene (XV)

#### (1.5-Diaryl-meribicyclo-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadien-thione-(5))

Die Abspaltung der Cyangruppe gelang durch Verseifen zur entsprechenden Carbonsäure mit 48- bzw. 63-proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig, wobei anschließend sofort Decarboxylierung erfolgte.

Man suspendierte 5.0 mMol von XIII in 80–150 ccm Eisessig und erhitzte unter Rühren zum Sieden. Ungeachtet dessen, ob sich alles gelöst hatte oder nicht, setzte man 14–18 ccm 63-proz. Bromwasserstoffsäure in kleinen Portionen innerhalb von 10 Stdn. zu und kochte 27–150 Stdn. unter Rückfluß weiter. Während dieser Zeit löste sich alles auf. Gegen Ende der Reaktion kristallisierten meist schon aus der heißen Lösung dunkelrote, violettstichige Blättchen aus. Nach dem Erkalten saugte man ab, wusch die Kristalle mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung, sodann mit Äthanol. Man erhielt ein Kristallgemisch von wenig verfilzten, roten Nadeln, in das stark glänzende, dunkelrot-violettstichige Blättchen eingebettet waren.

Die Trennung dieser beiden Substanzen, wobei erstere Ausgangsmaterial, letztere das gewünschte Produkt ist, gelang leicht durch Chromatographie.

Das Gemisch wurde in möglichst wenig trockenem Chloroform gelöst und auf eine mit  $Al_2O_3$  („Woelm“, neutral, Akt.-St. I) beschickte Adsorptionssäule gegeben. Durch Entwickeln mit Chloroform erhielt man eine untere breite, violettrote Zone, darüber eine schmale hellrote. Die untere, violettrote Zone wanderte mit mehr Chloroform durch, während die obere sich nur sehr wenig bewegte. Sie konnte nach Elution mit  $CHCl_3/\text{Äthanol}$  (5:1) als Ausgangsmaterial identifiziert werden (Misch-Schmp. und IR-Vergleich). Die prächtig kirschrot bis dunkelviolett gefärbte Chloroformlösung hinterließ nach dem Abdampfen hell- bis dunkelrote, violettstichige, metallisch glänzende Blättchen, Nadeln oder Spieße, die aus Butylacetat analysenrein erhalten werden konnten.

2.5-Diphenyl-6a-thia-thiophthen (XV;  $R = Ar = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ): Zu 1.69 g (5.0 mMol) XIII ( $R = Ar = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ) in 150 ccm siedendem Eisessig wurden unter Rühren 21 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure innerhalb von 7 Stdn. zugesetzt und noch weitere 21 Stdn. gekocht. Bei der Chromatographie lieferte die rasch wandernde Zone ein dunkelrotes Pulver, das aus Butylacetat umkristallisiert wurde. 0.98 g (63%) dunkelrote, metallisch grün schimmernde Blättchen, Schmp. 162–162.8°.

$C_{17}H_{12}S_3$  (312.5) Ber. C 65.34 H 3.87 S 30.78 Gef. C 65.36 H 4.05 S 30.22

UV-Spektrum (Dioxan):  $\lambda_{max}(\epsilon)$  509 (13800); 305.4 (22870); 252.4 m $\mu$  (47900).

Das Produkt war identisch (Misch-Schmp., IR-Spektrum) mit einem Präparat, das nach l. c.<sup>9)</sup> durch Schwefelung von Dibenzoylacetone mit  $P_4S_{10}$  in 31-proz. Ausb. erhalten wurde. Aus Butylacetat Schmp. 163–164° (Lit.<sup>3)</sup>: 161.6–162.4°).

$C_{17}H_{12}S_3$  (312.5) Ber. C 65.34 H 3.87 Gef. C 65.53 H 3.88

2.5-Di-[*p*-tolyl]-6a-thia-thiophthen (XV;  $R = Ar = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ): 1.8 g (5.0 mMol) XIII ( $R = Ar = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ) wurden in 150 ccm siedendem Eisessig gelöst und innerhalb von 5 Stdn. mit 16 ccm 63-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach weiterem 22 stdg. Sieden und Rühren war die Verseifung beendet. Chromatographie

des dunkelroten, kristallinen Rohprodukts und anschließendes Umkristallisieren aus Butylacetat lieferte 0.95 g (56 %) feuerrote, stark glänzende Blättchen, Schmp. 183–185°.

$C_{19}H_{16}S_3$  (340.5) Ber. C 67.01 H 4.74 S 28.25 Gef. C 67.15 H 4.81 S 28.05

UV-Spektrum (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 512 (15370); 321 (24850); 257 m $\mu$  (44750).

*2.5-Bis-[p-chlor-phenyl]-6a-thia-thiophthen* (XV;  $R = Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ): 2.03 g (5.0 mMol) XIII ( $R = Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $R' = H$ ) in 150 ccm siedendem Eisessig wurden unter Rühren innerhalb von 15 Stdn. mit 18 ccm 63-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und noch weitere 130 Stdn. gekocht. Das dunkelrote, kristallisierte Rohprodukt wurde chromatographiert und das rasch wandernde Thiathiophthen aus Butylacetat umkristallisiert. 0.82 g (43 %) violettrottes Kristallpulver, Schmp. 197°.

$C_{17}H_{10}Cl_2S_3$  (381.4) Ber. C 53.53 H 2.64 Cl 18.59 S 25.23

Gef. C 53.41 H 3.01 Cl 18.67 S 25.44

UV-Spektrum (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 512 (15261); 316 (26506); 259.2 m $\mu$  (46185).

*5-Phenyl-2.3-benzo-6a-thia-thiophthen*: 1.56 g (20 mMol) *5-Phenyl-4-cyan-2.3-benzo-6a-thia-thiophthen* wurden in 100 ccm Eisessig und 15 ccm 63-proz. Bromwasserstoffsäure 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann die violettrote Lösung weitgehend eingedampft. Nach der Behandlung mit  $NaHCO_3$ -Lösung wurde das getrocknete Produkt aus Chloroformlösung chromatographiert. Das aus der rasch laufenden Zone isolierte Material lieferte aus Butylacetat 0.89 g (63 %) violette Nadeln, Schmp. 130–132°.

$C_{15}H_{10}S_3$  (286.5) Ber. C 62.89 H 3.53 S 33.58 Gef. C 63.16 H 3.59 S 33.39

UV-Spektrum (Chlf.):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 515 (12900); 367 (6000); 331 (10850); 258 (20100); 270 m $\mu$  (42300).

*2-Phenyl-5-[p-tolyl]-6a-thia-thiophthen* (XV;  $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ )

a) 1.76 g (5.0 mMol) XIIIa ( $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) in 140 ccm siedendem Eisessig wurden innerhalb von 6 Stdn. mit 18 ccm 63-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und noch 24 Stdn. weitergekocht. Aus der rasch wandernden Zone wurde ein dunkelrot, grünschillerndes Kristallpulver erhalten, das aus Butylacetat in bis zu 1.5 cm langen, blutroten Spießeln kristallisierte. 0.95 g (58 %), Schmp. 177–178°, identisch (Misch-Schmp., IR-Vergleich, Habitus der Kristalle) mit dem Verseifungsprodukt von *5-Phenyl-2-[p-tolyl]-4-cyan-6a-thia-thiophthen* (XIIIb;  $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ).

$C_{18}H_{14}S_3$  (326.5) Ber. C 66.21 H 4.33 S 29.46 Gef. C 66.09 H 4.56 S 29.35

UV-Spektrum (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 511 (16180); 313 (24450); 256 m $\mu$  (48560).

b) Eine Lösung von 1.76 g (5.0 mMol) der entspr. Cyan-Verb. XIIIb in 80 ccm siedendem Eisessig wurde unter Rühren innerhalb von 5 Stdn. mit 15 ccm 63-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach 23 stdg. Kochen war die Verseifung beendet. Aus der rasch laufenden Zone erhielt man dunkelrote, grünschimmernde Kristalle, aus Butylacetat dunkelrote, lange Spieße (0.96 g, 59 %), Schmp. 177–178°.

$C_{18}H_{14}S_3$  (326.5) Ber. C 66.21 H 4.33 S 29.47 Gef. C 66.06 H 4.56 S 29.19

UV-Spektrum (Chlf.):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 508 (13370); 313 (19430); 260 m $\mu$  (29620).

*2-Phenyl-5-[p-chlor-phenyl]-6a-thia-thiophthen* (XV;  $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ )

a) 1.86 g (5.0 mMol) XIIIa ( $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ) in 130 ccm siedendem Eisessig wurden unter Rühren innerhalb von 10 Stdn. mit 14 ccm 63-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und noch weitere 40 Stdn. gekocht. Nach Chromatographie des anfallenden violettroten Kristallpulvers wurde das Thiathiophthen aus Butylacetat in metallisch glänzenden, dunkelroten Blättchen erhalten. 0.85 g (49 %), Schmp. 158–159°, identisch (Misch-Schmp., IR-

Vergleich, Kristallhabitus) mit dem Verseifungsprodukt von *XIIIb* ( $Ar = C_6H_5$ ,  $Ar' = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ).

$C_{17}H_{11}ClS_3$  (346.9) Ber. C 58.99 H 3.20 Cl 10.22 S 27.72

Gef. C 58.97 H 3.08 Cl 10.14 S 27.57

b) Zu 1.86 g (5.0 mMol) der entspr. Cyan-Verb. *XIIIb* in 150 ccm siedendem Eisessig wurden innerhalb von 6 Stdn. 18 ccm 63-proz. *Bromwasserstoffsäure* zugetropft. Nach 41 Stdn. wurden bei der Aufarbeitung metallisch glänzende, feuerrote Blättchen erhalten, die in Chloroform chromatographiert wurden. Aus Butylacetat kamen 1.09 g (64%), Schmp. 158–159°.

$C_{17}H_{11}ClS_3$  (346.9) Ber. C 58.99 H 3.20 Cl 10.22 S 27.72

Gef. C 59.15 H 3.41 Cl 10.19 S 28.00

UV-Spektrum (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 509 (15550); 310 (25590); 256  $m\mu$  (45275).

2-[*p*-Chlor-phenyl]-5-[*p*-tolyl]-6a-thia-thiophthen (*XV*;  $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ )

a) Zu 1.93 g (5.0 mMol) *XIIIa* ( $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) in 120 ccm siedendem Eisessig wurden unter Rühren innerhalb von 30 Stdn. 15 ccm 63-proz. *Bromwasserstoffsäure* getropft und noch weitere 40 Stdn. gekocht. Das rohe Reaktionsprodukt wurde chromatographiert. Aus Butylacetat prächtig dunkelviolett-schillernde lange Nadeln. 1.04 g (58%), Schmp. 199–200°.

$C_{18}H_{13}ClS_3$  (361.0) Ber. C 59.85 H 3.63 S 26.65 Gef. C 60.08 H 3.88 S 26.58

UV-Spektrum (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 513 (15700); 318.1 (25650); 258  $m\mu$  (46530).

Dieses Produkt wurde auch, wie Misch-Schmp., IR-Vergleich, Farbe und Form der Kristalle zeigten, durch Verseifung von *XIIIb* ( $Ar = (p)Cl \cdot C_6H_4$ ,  $Ar' = (p)H_3C \cdot C_6H_4$ ) erhalten:

b) Zu einer siedenden Lösung von 1.93 g (5.0 mMol) der Cyan-Verbindung in 125 ccm Eisessig wurden innerhalb von 30 Stdn. insgesamt 15 ccm 63-proz. *Bromwasserstoffsäure* getropft. Man hielt noch 90 Stdn. im Sieden und rührte dabei. Das anfallende dunkelrote Kristallpulver lieferte bei der Chromatographie aus der rasch laufenden violetten Zone nach dem Umkristallisieren aus Butylacetat 0.93 g (52%) stark glänzende, violettrote Nadeln, Schmp. 199–200°.

$C_{18}H_{13}ClS_3$  (361.0) Ber. C 59.85 H 3.63 S 26.65 Gef. C 59.96 H 3.91 S 26.32

UV-Spektrum (Chlf.):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 510 (11800); 319 (17700); 260  $m\mu$  (28080).

4. 2,5-Diäthyl-3,4-trimethylen-6a-thia-thiophthen (*XVII*): 1.5 g (7.2 mMol) 2,6-Dipropionyl-cyclohexanon (*XVI*) wurden in 25 ccm kochendem absol. Xylol gelöst und mit 3.5 g pulverisiertem  $P_4S_{10}$  versetzt. Bereits nach wenigen Minuten Sieden färbte sich die Lösung hellrot, später tiefrot. Man ließ abkühlen und dekantierte von dem phosphorhaltigen Rückstand. Dieser wurde durch Erhitzen mit 2*n* HCl auf dem Dampfbad zersetzt, noch heiß mit Wasser verdünnt und filtriert. Die saure, wäßr. Lösung wurde nun solange mit je 30 ccm Xylol ausgeschüttelt, bis die Xylollösung nur mehr schwach rosa gefärbt war. Der Filtrerrückstand wurde getrocknet, gepulvert und ebenfalls mit Xylol extrahiert. Die vereinigten Xylolextrakte wurden mit  $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet, eingedampft, das zähflüssige kirschrote Öl in Chloroform gelöst und an Aluminiumoxid („Woelm“, neutral, Akt.-St. I) chromatographiert. Auf eine schmale gelbe Zone folgte eine breite hellrote, welche mit Chloroform eluiert wurde. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein kirschrotes Öl, das rasch durchkristallisierte. Aus Eisessig 1.51 g (59%) feuerrote, stark glänzende Blättchen, Schmp. 70–71°.

$C_{12}H_{16}S_3$  (256.5) Ber. C 56.20 H 6.29 S 37.50 Gef. C 56.43 H 6.25 S 37.68

UV-Spektrum (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 481 (8020); 261 (53700); 235  $m\mu$  (20520).