

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

100. Jahrg. Nr. 5

S. 1389–1772

Günter Barnikow

Isothiocyanate, XIV¹⁾3.5-Bis-arylamino-1.2-dithioliumsalze aus *N,N'*-Diaryl-dithiomalonsäure-diamiden

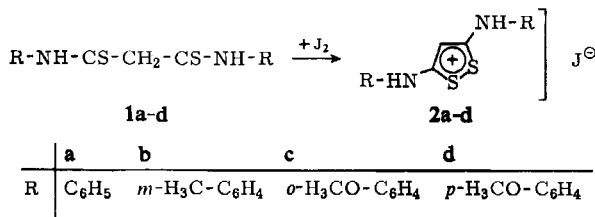
Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 10. Oktober 1966)

N,N'-Diaryl-dithiomalonsäure-diamide (1) reagieren mit Halogenen zu den 3.5-Bis-arylamino-1.2-dithioliumsalzen (2), deren Hydrazinolyse 3.5-Bis-arylamino-pyrazole (4) ergibt. Aus 3.5-Dianilino-1.2-dithiolium-jodid (2a) entsteht beim Umsetzen mit Triäthylamin 5-Anilino-3-phenylimino-1.2-dithia-cyclopenten-(4) (3a).

Jod dehydriert Dithiomalonsäure-diamid zu einem cyclischen Disulfid, das unter Aufnahme eines Protons in ein dem Tropylium-Ion isosteres pseudoaromatisches 5-Ring-Kation übergeht^{2,3)}. Dithiomalonsäure-dianilid (1a) reagiert analog³⁾. Allerdings waren bisher keine mineral-sauren Salze der 3.5-Bis-arylamino-1.2-dithiolium-Verbindungen bekannt, da angenommen wurde, daß nur ihre Pikrate beständig seien³⁾.

Wir erhielten aus den *N,N'*-Diaryl-dithiomalonsäure-diamiden 1a–d⁴⁾ bei schonender Oxydation mit Jod in äthanolischer Lösung die 3.5-Bis-arylamino-dithiolium-jodide 2a–d.



1) XIII. Mittel.: G. Barnikow und H. Niclas, Z. Chem. 6, 317 (1966).

2) K. A. Jensen, H. R. Baccaro und O. Buchardt, Acta chem. scand. 17, 163 (1963).

3) U. Schmidt, Chem. Ber. 92, 1171 (1959).

4) G. Barnikow, V. Kath und D. Richter, J. prakt. Chem. [4] 30, 63 (1965).

2a–d sind gelbe kristalline Verbindungen, die sich auch bei mehrmonatigem Aufbewahren an der Luft nicht verändern. Mit Pikrinsäure reagieren sie zu Pikraten. Ihre IR-Spektren (aufgenommen in KBr) weisen die von *Jensen* und Mitarbb.²⁾ beschriebene charakteristische Absorptionsbande mit zwei Peaks im Bereich 1480 bis 1540/cm sowie ν NH-Banden bei 3020 bis 3213/cm auf.

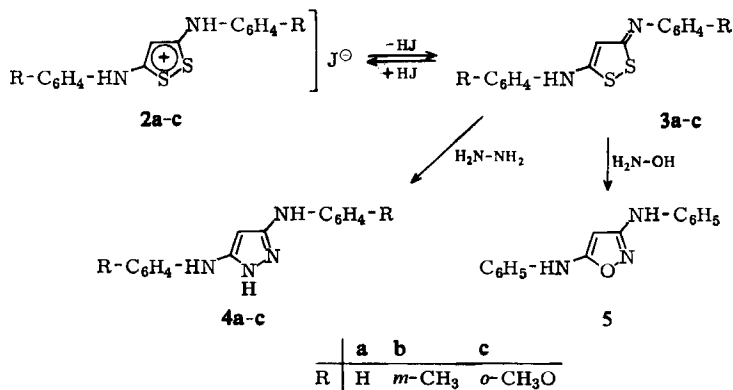
Nucleophile Reagentien greifen 1,2-Dithioliumsalze unter Substitution bzw. Ringspaltung an^{5,6)}. Während nach dem Behandeln von 3,5-Diamino-1,2-dithioliumsalzen mit Alkalien lediglich Zerfallsprodukte beobachtet wurden^{2,3)}, erhielten wir aus **2a** und Triäthylamin in absol. Äthanol das 5-Anilino-3-phenylimino-1,2-dithia-cyclopenten-(4) (**3a**).

3a zeigt im IR-Spektrum die für das Gesamtgerüst typische Absorptionsbande mit zwei Peaks bei 1540 und 1565/cm und weitere starke Absorptionen bei 1355 und 1470/cm. Eine mittlere Bande bei 1628/cm könnte der C=N-Bindung entsprechen.

3a ist auch bei längerem Aufbewahren stabil und konnte aus siedendem Benzol umkristallisiert werden. Es gleicht in seiner Beständigkeit mehr den thermostabilen 1,2-Dithiol-thionen-(3)⁷⁾, als deren Anil es aufgefaßt werden kann, und zeigt kaum Ähnlichkeit mit den labilen 1,2-Dithia-cycloalkanen^{8–10)}.

Eine zu **3a** tautomere Verbindung, deren Struktur jedoch angezweifelt wurde³⁾, beschrieben erstmals *Reissert* und *Moré*¹¹⁾.

Mit schwefeliger Säure reagiert **3a** unter Salzbildung, eine Reduktion zu **1a** beobachteten wir nicht. Auch mit anderen Säuren entstehen 1,2-Dithioliumsalze; als Umsetzungsprodukt von **3a** und Jodwasserstoffsäure isolierten wir z. B. **2a**.



Die 3,5-Bis-arylamino-1,2-dithioliumsalze **2a–c** lassen sich analog den 4-Phenyl-1,2-dithioliumsalzen⁵⁾ durch wäßrig-alkoholische Hydrazinlösungen in Pyrazole (**4a–c**) überführen. **2a** und Hydroxylamin ergaben 3,5-Dianilino-isoxazol (**5**).

⁵⁾ *E. Klingsberg*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2934 (1961); *J. org. Chemistry* **28**, 529 (1963).

⁶⁾ *D. Leaver*, *D. M. McKinnon* und *W. A. H. Robertson*, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 32.

⁷⁾ *Ph. S. Landis*, *Chem. Reviews* **65**, 237 (1965).

⁸⁾ *J. G. Affleck* und *G. Dougherty*, *J. org. Chemistry* **15**, 865 (1950).

⁹⁾ *M. Calvin* und *P. Massini*, *Experientia [Basel]* **8**, 445 (1952).

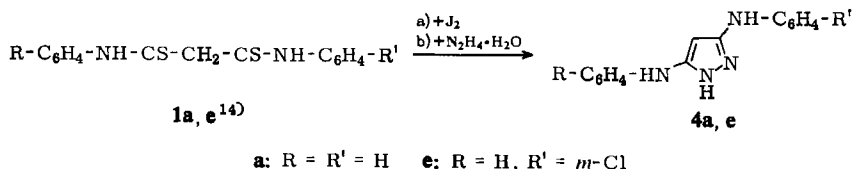
¹⁰⁾ *A. Lüttringhaus* und *K. Hägele*, *Angew. Chem.* **67**, 304 (1955).

¹¹⁾ *A. Reissert* und *A. Moré*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **39**, 3298 (1906).

Das Kation wird im ersten Reaktionsschritt durch die Base deprotoniert. Von den Zwischenstufen **3a–c**, die als Niederschläge ausfielen, isolierten wir **3a**. Es ließ sich mit Hydrazinhydrat in äthanolischer Lösung zu **4a** umsetzen. Als Spaltprodukt konnten wir Schwefelwasserstoff nachweisen. Elementaren Schwefel fanden wir nicht.

Für den Mechanismus der Umwandlung von **3a** in **4a** kann eine nucleophile Substitution durch das Hydrazin an der Anilgruppe und nachfolgende Ringöffnung angenommen werden. Ob die Disulfidbrücke als Dischwefelwasserstoff abgespalten wird, ist ungewiß. Eine Ringspaltung unter primärer Reduktion der Disulfidbindung ist hingegen unwahrscheinlich, da andere Disulfide von Hydrazinhydrat unter ähnlichen Reaktionsbedingungen nicht angegriffen werden¹²⁾. Bei der Diskussion sollte allerdings, da in Anwesenheit von Wasser gearbeitet wird, die hydrolytische Aufspaltung der Disulfidbindung nicht außer acht gelassen werden.

Die Hydrazinolyse von 1.2-Dithioliumsalzen stellt eine vorteilhaftere Synthese der von uns schon früher¹³⁾ aus *N,N'*-Diaryl-dithiomalonsäure-diamiden und Hydrazinhydrat erhaltenen 3.5-Bis-arylamino-pyrazole **4a–c** dar. So ist z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrazinolyse von 1.2-Dithioliumsalzen beträchtlich höher als die der Umsetzung von *N,N'*-Diaryl-dithiomalonsäure-diamiden mit Hydrazinhydrat, so daß die Reaktionsdauer im Mittel nur 3 statt 25 Stunden beträgt. Hinzu kommt, daß sich die Pyrazole in einer Eintopfreaktion aus den Thioamiden über die Dithioliumsalze ohne Isolierung der Zwischenstufen darstellen lassen. Wir erhielten so die Pyrazole **4a, e**.



Da die Oxydation der Dithiomalonsäure-diamide **1** mit Jod mehrere Stunden erfordert, ist es zweckmäßig, für die Eintopfreaktion Brom als Oxydationsmittel zu verwenden. Die Thioamide reagierten mit Brom innerhalb von zehn bis fünfzehn Minuten zu den entsprechenden 1.2-Dithiolium-bromiden, die beim Einengen der Lösung als gelbe Öle anfielen. **1a, b** wurden nach diesem Verfahren mit Brom und Hydrazinhydrat zu **4a, b** umgesetzt.

Beschreibung der Versuche¹⁵⁾

(unter Mitarbeit von *H. Kaufmann*)

Die Schmelzpunkte wurden unter dem Heitzischmikroskop bestimmt. Die Werte sind korrigiert.

3.5-Dianilino-1.2-dithiolium-jodid (**2a**)

a) 5.72 g (20 mMol) *Dithiomalonsäure-dianilid* (**1a**), suspendiert in 100 ccm absol. Äthanol, wurden bei Raumtemp. tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 5.08 g (20 mMol) *Jod* in 50 ccm absol. Äthanol versetzt. Vor Zugabe des Jods ist stets die Entfärbung des vor-

¹²⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XI/1, S. 454, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.

¹³⁾ *G. Barnikow*, Liebigs Ann. Chem. **700**, 46 (1966).

¹⁴⁾ *G. Barnikow*, J. prakt. Chem. [4] **32**, 254 (1966).

¹⁵⁾ Über die vorliegende und die in l. c.¹³⁾ erwähnte Arbeit wurde auch auf den Chemie- dozententagungen in Potsdam (5. 7. 1965) und Magdeburg (23. 6. 1966) vorgetragen.

angegangenen Tropfens abzuwarten. Die Oxydation dauert 8 bis 10 Stdn.; es werden etwa 80% der ber. Jodmenge verbraucht. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit absol. Äthanol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Gelbe Kristalle, Ausb. 7.06 g (86%), Schmp. 187–188° (Zers.).

$C_{15}H_{13}N_2S_2J$ (412.3) Ber. C 43.69 H 3.18 N 6.79 Gef. C 43.40 H 3.11 N 6.84

Pikrat: Gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 178–179° (Zers.) (Lit.³⁾: 180°, Zers.).

b) 0.284 g (1 mMol) **3a** wurden in 10 ccm absol. Äthanol suspendiert und unter Rühren mit 0.2 ccm 67-proz. *Jodwasserstoffsäure* versetzt. Nach 10 Min. wurde dekantiert, der Niederschlag mehrmals mit absol. Äthanol gewaschen und getrocknet. Gelbe Kristalle, Ausb. 0.24 g (61%), Schmp. 187–188° (Zers.).

Das IR-Spektrum der Substanz stimmt mit dem Spektrum der nach a) erhaltenen Verbindung überein.

Dargestellte 3,5-Bis-arylamino-1,2-dithiolium-jodide **2b–d**

-1,2-dithiolium-jodid	Farbe und Kristallform	Ausb. %	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
3,5-Di- <i>m</i> -toluidino- (2b)	gelbe Stäbe aus Äthanol	59	156.5–158° (Zers.)	$C_{17}H_{17}N_2S_2J$ (440.4)	Ber. 46.36 3.89 6.38 Gef. 46.28 3.76 6.24
3,5-Di- <i>o</i> -anisidino- (2c)	hellgelbe Kristalle	64	sintert ab 117° unter Zersetzung	$C_{17}H_{17}N_2O_2S_2J$ (472.4)	Ber. 43.22 3.63 5.93 Gef. 43.23 3.52 5.72
3,5-Di- <i>p</i> -anisidino- (2d)	gelbe Kristalle	68	192.5–194° (Zers.)	$C_{17}H_{17}N_2O_2S_2J$ (472.4)	Ber. 43.22 3.63 5.93 Gef. 43.18 3.97 5.80

5-Anilino-3-phenylimino-1,2-dithia-cyclopenten-(4) (**3a**): Zu 4.12 g (10 mMol) **2a**, suspendiert in 40 ccm absol. Äthanol, wurden unter Rühren 5.5 ccm (40 mMol) *Triäthylamin* gegeben. Nach 5 Min. saugte man ab, wusch mit absol. Äthanol, trocknete und kristallisierte aus trockenem Benzol um. Gelbe Nadeln, Ausb. 2.66 g (94%), Schmp. 156.5–158° (Zers.).

$C_{15}H_{12}N_2S_2$ (284.4) Ber. C 63.35 H 4.25 N 9.85 Gef. C 63.10 H 4.33 N 9.92
Mol.-Gew. 283 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

3,5-Dianilino-pyrazol (**4a**)

a) 0.82 g (2 mMol) **2a**, suspendiert in 10 ccm Äthanol, wurden mit 10 ccm 80-proz. wäbr. *Hydrazin*-Lösung versetzt. Eine Probe des abgeschiedenen Niederschlags wurde abgetrennt, mit Äthanol gewaschen und aus Benzol umkristallisiert, gelbe Nadeln, Schmp. 156.5–158°: durch Mischprobe und IR-Spektrum als **3a** ausgewiesen. Die Reaktionslösung entwickelte beim Sieden Schwefelwasserstoff, die Farbe schlug von Tiefbraun nach Hellgrün um. Nach 3 Stdn. wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abgetrennt und aus wäbr. Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Ausb. 0.3 g (60%), Schmp. 193–194° (Lit.¹³): 193–194°. Mischprobe mit authent. Material 193–194°.

$C_{15}H_{14}N_4$ (250.3) Ber. C 71.98 H 5.64 N 22.39 Gef. C 71.72 H 5.60 N 22.57

b) 0.57 g (2 mMol) *Dithiomalonsäure-dianilid* (**1a**) wurden in 10 ccm absol. Äthanol suspendiert und unter Rühren im Verlauf von 10 Min. mit 0.32 g (2 mMol) *Brom* versetzt. Die orangefarbene Lösung schied keinen Niederschlag des Dithioliumsalzes ab (ein analoger Ansatz gab beim Entfernen des Lösungsmittels ein gelbes Öl, das nicht kristallisierte), sie wurde nach Zugabe von 5 ccm 80-proz. wäbr. *Hydrazin*-Lösung 4 Stdn. zum Sieden erhitzt und wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 0.25 g (50%).

In gleicher Weise wurden 2 mMol **1a** im Verlaufe von 8 Stdn. mit 0.4 g *Jod* umgesetzt. Nach Zugabe von 5 ccm 80-proz. wäbr. *Hydrazin*-Lösung und 3stdg. Sieden wurde wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 0.28 g (56%).

c) Eine Lösung aus 0.57 g (2 mMol) **3a**, 10 ccm 98-proz. Äthanol und 5 ccm 80-proz. wäbr. *Hydrazin*-Lösung wurde 30 Min. zum Sieden erhitzt und danach wie unter a) aufgearbeitet. Während des Siedens entwickelte die Lösung Schwefelwasserstoff. Ausb. 0.43 g **4a** (86%), Schmp. 193—194°.

3.5-Di-m-toluidino-pyrazol (4b)

a) 0.22 g (0.5 mMol) **2b** wurden mit 5 ccm Äthanol und 5 ccm 80-proz. wäbr. *Hydrazin*-Lösung 3.5 Stdn. zum Sieden erhitzt, danach in Wasser gegossen. Der Niederschlag gab farblose Nadeln aus Äthanol/Wasser, Ausb. 0.11 g (79%), Schmp. 120—120.5° (Lit.¹³): 120—120.5°).

C₁₇H₁₈N₄ (278.3) Ber. C 73.38 H 6.52 N 20.14 Gef. C 73.53 H 6.55 N 20.20

b) Entsprechend **4a**, Vorschrift b), aus 0.63 g (2 mMol) **1b** und 0.32 g *Brom* (2 mMol). Ausb. 0.35 g (63%).

3.5-Di-o-anisidino-pyrazol (4c): Analog **4a**, Vorschrift a), durch 2stdg. Sieden einer Lösung aus 0.47 g (1 mMol) **2c**, 5 ccm Äthanol und 5 ccm 80-proz. wäbr. *Hydrazin*-Lösung. Farblose Kristalle aus wäbr. Äthanol. Ausb. 0.2 g (65%), Schmp. 161.5—162.5° (Lit.¹³): 161.5—162.5°), Mischprobe mit authent. Material 161.5—162.5°.

3(5)-Anilino-5(3)-[m-chlor-anilino]-pyrazol (4e): 0.8 g (2.5 mMol) *N-Phenyl-N'-[m-chlor-phenyl]-dithiomalonsäure-diamid*¹⁴), suspendiert in 20 ccm absol. Äthanol, wurden im Verlauf von 5 Stdn. tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 0.63 g (2.5 mMol) *Jod* in 10 ccm absol. Äthanol versetzt. Nach Zugabe von 20 ccm 80-proz. wäbr. *Hydrazin*-Lösung und 6stdg. Sieden wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag isoliert und aus wäbr. Äthanol umkristallisiert. Farblose Prismen, Ausb. 0.55 g (77%), Schmp. 106.5—108°.

C₁₅H₁₃ClN₄ (284.8) Ber. C 63.27 H 4.60 N 19.68 Gef. C 63.13 H 4.60 N 19.97

3.5-Dianilino-isoxazol (5): Eine Lösung von 1.75 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* in 70 ccm 98-proz. Äthanol wurde zu einer Lösung von 0.57 g *Natrium* in 20 ccm 98-proz. Äthanol gegeben. Nach Eintragen von 1.03 g (2.5 mMol) **2a** wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt, dann in Wasser gegossen. Der Niederschlag gab aus Benzol farblose Prismen. Ausb. 0.2 g (32%), Schmp. 137—138°.

C₁₅H₁₃N₃O (251.3) Ber. C 71.69 H 5.21 N 16.72 Gef. C 71.73 H 5.26 N 16.74

[425/66]