

Wilfried Draber

Synthese von 1,4-Dithiinen aus Derivaten des Maleinimids

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven/Siegbreis*)

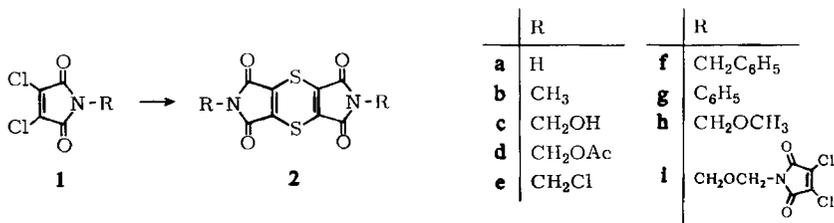
(Eingegangen am 15. November 1966)

Dichlormaleinimid und seine *N*-Derivate reagieren mit Schwefelwasserstoff oder Thioharnstoff zu Imiden der 1,4-Dithiintetracarbonsäure (2). Zwischenstufen der Reaktion sind isolierbar. Hydrolyse, Diels-Alder-Addition und charge transfer-Komplexbildung der Dithiine werden beschrieben.

Dichlormaleinimid (1a) wurde erstmals von Ciamician und Silber¹⁾ durch Chlorierung von Succinimid dargestellt. Die von diesen Autoren beobachtete Abnahme der Ausbeute mit zunehmender Ansatzgröße läßt sich vermeiden, wenn man für genügend hohe Chlorkonzentration in der Schmelze sorgt, den Temperaturverlauf genau kontrolliert und mit sichtbarem Licht bestrahlt.

Die Chlor-Atome in 1a und seinen *N*-Derivaten reagieren leicht mit nucleophilen Reagenzien. Bereits die ersten Bearbeiter von 1a verglichen deshalb seine Reaktionen mit denen des Chloranils^{1,2)}. Das Imid und das Chinon reagieren analog mit Amin³⁾, Natriumazid⁴⁾ und wäßrigem oder alkoholischem Alkalinitrit⁵⁾. Umsetzungen von 1a mit schwefelhaltigen Nucleophilen waren bisher nicht beschrieben.

Wir setzten Dichlormaleinimid und einige *N*-Derivate mit Schwefelwasserstoff und Thioharnstoff um. Die Reaktion von 1a mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines säurebindenden Mittels (wie z. B. Calciumcarbonat) verläuft ohne Bildung faßbarer Zwischenprodukte zu 1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-diimid (2a). Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn man 1a mit Thioharnstoff in Gegenwart von Wasser erhitzt. Anstelle von Thioharnstoff können auch andere Schwefelwasserstoff-Derivate wie Na₂S₂O₃, Na₂S, Na₂CS₃ oder CH₃CSNH₂ verwendet werden.



*) Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, 509 Leverkusen, Bayerwerk.

1) G. Ciamician und P. Silber, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 288, 2394 (1883); 17, 555 (1884).

2) R. Anschütz und G. Schroeter, Liebigs Ann. Chem. 295, 27, 67 (1897).

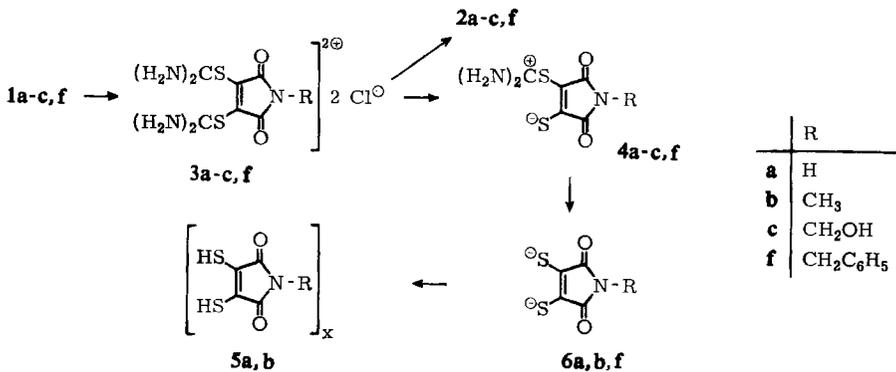
3) G. Ciamician und P. Silber, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2490 (1889); M. J. Karten, S. L. Shapiro, E. S. Isaacs und L. Freedman, J. org. Chemistry 30, 2657 (1965).

4) A. Mustafa, S. Zayed und S. Khatab, J. Amer. chem. Soc. 30, 2657 (1956).

5) G. Ciamician und P. Silber, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 33 (1889).

2a ist bereits durch saure Hydrolyse von Tetracyan-1.4-dithiin dargestellt worden⁶⁾. Die Autoren weisen auf die ungewöhnlich langwellige Absorption der Verbindung hin und schlagen als mögliche Deutung intramolekularen charge transfer vor. Ein Dinaphtho-dithiin-tetrachinon erhielten *Brass* und *Köhler* durch Kondensation zweier Moleküle 2.3-Dichlor-naphthochinon mit Natriumsulfid⁷⁾.

Läßt man die Maleinimide **1** mit Thioharnstoff in nichtwäßrigen Lösungsmitteln reagieren, so erhält man die Bis-isothiuronium-Salze **3**, die beim Kochen mit Wasser in **2** übergehen. Milde alkalische Hydrolyse liefert rote, salzartige Verbindungen der Struktur **4**. Mit Ammoniak oder Alkali erhält man aus **3** und **4** tiefrote Lösungen, aus denen beim Ansäuern gelbe amorphe Produkte **5** der analytischen Zusammensetzung von 2.3-Dimercapto-maleinimiden ausfallen, die wahrscheinlich in teilweise polymerisierter Form vorliegen, was angesichts der bekannten Additionsfähigkeit der Maleinimid-Doppelbindung für SH-Gruppen⁸⁾ nicht überrascht.



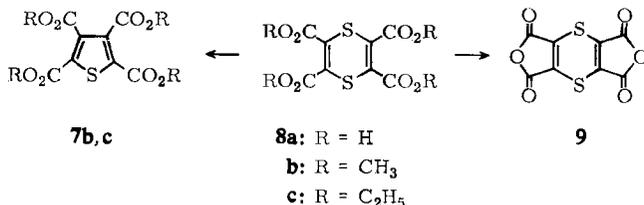
Versetzt man frisch dargestellte Lösungen **5b** nach bestimmten Zeiten wieder mit Alkali, so beobachtet man mit zunehmendem Alter der Lösung eine Abnahme der Extinktion des langwelligen Maximums (496 m μ , log ϵ = 3.51 nach 0 Min., d. h. Absorption des Dianions **6b**) sowie eine hypsochrome Verschiebung (427 m μ , log ϵ = 3.45 nach 40 Min. bei 25°). **6a** und **b** sind in schwach alkalischem Medium mehrere Stunden stabil, so daß für die Zersetzung undissoziierte SH-Gruppen verantwortlich sind. Für eine Polymerisation spricht auch, daß gealtertes **5** in Alkali nicht mehr vollständig löslich ist. Die Fällung schwerlöslicher, amorpher Silbersalze aus ammoniakalischen Lösungen von **6** beweist, daß in basischem Medium tatsächlich die Dianionen **6**, für die eine beträchtliche Resonanzstabilisierung erwartet werden kann, vorliegen. Die für alle Dithiine des Typs **2** charakteristische langwellige Absorptionsbande (vgl. Tab. 2) findet sich auch im Spektrum des über die 1.4-Dithiin-tetracarbonsäure (**8a**) leicht zugänglichen Anhydrids **9** (537 m μ , log ϵ = 1.94). Für das kürzlich beschriebene 1.4-Dithiin-tetracarbonsäure-di-thioanhydrid⁹⁾ wird ein langwelliges Maximum von 427 m μ angegeben.

⁶⁾ H. E. Simmons, R. D. Vest, D. C. Blomstrom, J. R. Roland und T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4746 (1962).

⁷⁾ K. Brass und L. Köhler, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 594 (1921); **55**, 2543 (1922).

⁸⁾ D. H. Marrian, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1515.

⁹⁾ O. Scherer und F. Kluge, Chem. Ber. **99**, 1973 (1966).



Dagegen sind mono- und bicyclische 1,4-Dithiine normalerweise entweder gelb oder farblos¹⁰). Eine Anzahl chemischer Befunde weist ebenfalls auf eine Sonderstellung der Dithiine **2** gegenüber monocyclischen Dithiinen wie z. B. **8** hin.

1. Beim Erhitzen auf Temperaturen bis 300° findet bei **2a**, **b** und **f** keine Zersetzung unter Schwefelaustritt und Thiophenbildung statt, wie dies bei anderen Dithiinen, vor allem solchen mit elektronegativen Substituenten^{11,12}), beobachtet wurde. Die Ester **8b** und **c** gehen bereits bei 100° in Thiophenderivate **7** über. Die gleiche Beobachtung machten *Scherer* und *Kluge*⁹), die den Methyl ester **8b** auf anderem Wege darstellten. Dagegen läßt sich **2b** bei 300° unzersetzt sublimieren.

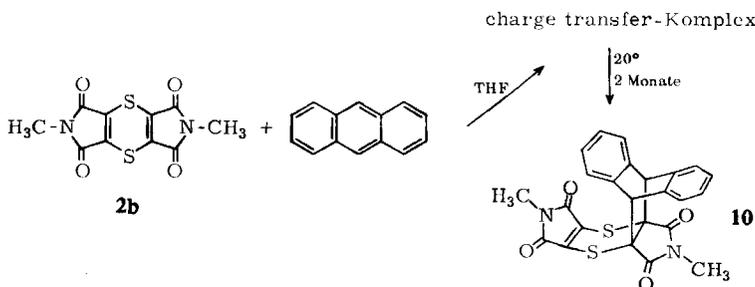
2. Oxydation mit rauchender Salpetersäure führt nur zu Monosulfoxiden, mit Persäuren tritt Zersetzung ein. Dagegen liefern monocyclische Dithiine oft in guten Ausbeuten Disulfone^{10,11}).

3. Die Dithiine **2** geben mit einigen polycyclischen Aromaten charge transfer-Komplexe – erkennbar am Auftreten neuer Banden im sichtbaren Bereich –, in denen sie als Elektronen-Akzeptor fungieren.

Die Bildungskonstante des Pyren-Komplexes mit **2b** wurde spektrophotometrisch¹³) zu $K = 1,54 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (25°, in CH₂Cl₂)

bestimmt. Das Maximum der charge transfer-Bande liegt mit 470 m μ (log $\epsilon = 3.02$) kürzerwellig als das der Akzeptor-Komponente **2b** mit 577 m μ (log $\epsilon = 1.83$).

Ein besonders stabiler Komplex bildet sich aus Anthracen und **2b**. Die unzersetzt aus Dimethylformamid umkristallisierbare Verbindung wandelt sich langsam in fester Phase in das Diels-Alder-Addukt **10** um. Diese Reaktion ist ein Beispiel für eine Diels-



¹⁰) *W. E. Parham*, in: *Organic Sulfur Compounds* (Ed. *N. Kharasch*), Bd. 1, S. 248, Pergamon Press, Oxford 1961; *F. Asinger*, *M. Thiel*, *H. Usbeck*, *K. H. Gröbe*, *H. Grundmann* und *S. Tränkner*, *Liebigs Ann. Chem.* **634**, 144 (1960).

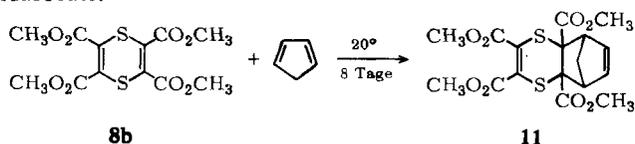
¹¹) *W. E. Parham*, *G. L. O. Mayo* und *B. Gadsby*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5993 (1959); *W. E. Parham*, *H. Wynberg*, *W. Hasek*, *P. A. Howell*, *R. M. Curtis* und *W. N. Lipscomb*, ebenda **76**, 4957 (1954).

¹²) *J. D. Loudon*, *L. B. Young* und *A. A. Robertson*, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 591.

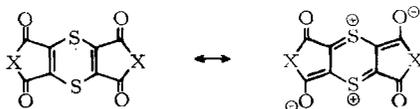
¹³) *H. A. Benesi* und *J. H. Hildebrand*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2703 (1949).

Alder-Addition, die mit Sicherheit über einen charge transfer-Komplex verläuft. Molekülkomplexe sind aber aus prinzipiellen Gründen kinetisch nicht nachweisbar¹⁴⁾.

Auch andere Diene wie Cyclopentadien und Butadien lassen sich bei höheren Temperaturen rasch an Dithiin-tetracarbonsäure-diimide addieren. Dabei werden 1 : 2-Addukte gebildet. Indessen ist die Fähigkeit, Diene zu addieren, offensichtlich nicht auf Dithiine des Typs **2** beschränkt. So erhielten wir aus dem Ester **8b** nach 8-tägigem Stehenlassen bei 20° mit einem Überschuß Cyclopentadien das 1 : 1-Addukt **11** mit 4% Ausbeute.



Wir vermuten, daß der Grund für die Sonderstellung der tricyclischen Dithiine **2** und **9** in einer durch die Mesomerie



ermöglichten vollständig oder nahezu planaren Struktur der Moleküle liegt. Im Gegensatz dazu wurde für monocyclische *p*-Dithiine sowie Thianthren röntgenographisch die Wannenform bewiesen¹⁵⁾. In Einklang mit planarem Bau und beträchtlicher Mesomeriestabilisierung scheinen uns besonders die hohe thermische Stabilität (z. B. im Vergleich zum Ester **8b** und zur Säure **8a**), die Akzeptor-Eigenschaften und die Lichtabsorption zu sein.

Versuche, Dichlormaleinsäureanhydrid und *N,N'*-Dichlormaleoyl-hydrazin auf analoge Weise wie Dichlormaleinimid zu Dithiinen zu kondensieren, waren nicht erfolgreich. Beim Anhydrid wird durch nucleophile Schwefel-Verbindungen sofort der Ring geöffnet. Das Hydrazid enthält sehr reaktionsträge Chlor-Atome, und damit fehlt eine Voraussetzung für den erfolgreichen Verlauf der Cyclisierung. Der Grund für die unterschiedliche Reaktivität von Imid und Hydrazid liegt wahrscheinlich darin, daß das Hydrazid in der Pyridazin-Form vorliegt. Dafür spricht sein Verhalten bei der Alkylierung¹⁶⁾, die ein *O,N*-Dialkyl-pyridazinon liefert, sowie spektroskopische Befunde, die für das unsubstituierte *N,N'*-Maleoyl-hydrazin die Pyridazinon-Form sichern¹⁷⁾. Ein Ausweichen in die Pyridazinon-Form ist beim *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dichlormaleoyl-hydrazin (**12**) unmöglich. Daher erhält man erwartungsgemäß mit Thioharnstoff über ein Bis-thiuronium-Salz das Octahydro-dipyridazino-1,4-dithiin **13**. **13** ist wie **2** thermisch sehr stabil (Zersetzung oberhalb 300°), bildet jedoch mit Anthracen

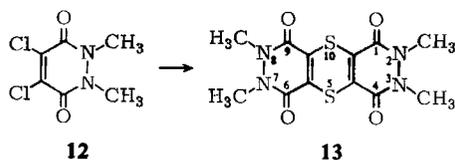
¹⁴⁾ J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. **97**, 3183 (1964).

¹⁵⁾ P. A. Howell, R. M. Curtis und W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. [Copenhagen] **7**, 498 (1954).

¹⁶⁾ Ciba Pharmaceutical Products, Inc. (Erf. J. Druoy und K. Eichenberger), Amer. Pat. 2792 195 (1957), C. A. **51**, 16567c (1957).

¹⁷⁾ Y. N. Sheinker, T. V. Gortinskaya und T. P. Sycheva, J. phys. Chem. **31**, 599 (1957), C. A. **52**, 877 (1958); J. Chim. physique **55**, 217 (1958), C. A. **52**, 16873 (1958).

keinen Molekülkomplex. Oxydation mit Peressigsäure oder Salpetersäure führt zum Monosulfoxid.



Beschreibung der Versuche

N-Hydroxymethyl-dichlormaleinimid (**1c**): 166 g *Dichlormaleinimid* (**1a**)¹⁸ wurden fein pulverisiert und mit 60 ccm 40-proz. *Formaldehyd* versetzt. Dazu gab man 100 ccm Wasser und 5 ccm 2 *n* *NaOH*. Die Mischung wurde 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad gerührt, über Nacht stehengelassen, das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohschmp. 89–95°. Ausb. 158 g (86%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser Schmp. 99–100°. Zur Weiterverarbeitung wurde das Rohprodukt verwendet. Analyse s. Tab. 1.

N-Acetoxymethyl-dichlormaleinimid (**1d**): 9.8 g **1c** wurden in 15 ccm *Acetanhydrid* gelöst und mit einigen Tropfen konz. *Schwefelsäure* versetzt. Die Mischung wurde nach 2 Stdn. eingengt, der Rückstand mit Wasser verrieben, abgesaugt, getrocknet und durch Sublimation gereinigt (0.1 Torr/140°). Schmp. 76°. Ausb. 10.4 g (87%).

N-Chlormethyl-dichlormaleinimid (**1e**) und *Bis*-dichlormaleinimidomethyl-äther (**1i**): 145 g **1c** wurden unter Eiskühlung in 250 ccm frisch dest. *Thionylchlorid* eingetragen. Man rührte einige Stdn. bei Raumtemp. und erhitze dann auf dem Wasserbad, bis die Gasentwicklung beendet war. Anschließend wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand sublimiert (10⁻³ Torr/90°). Das Sublimat bestand (gaschromatographisch bestimmt) zu mehr als 98% aus **1e**. Ausb. 114 g (72%), Schmp. 96–112° bzw. 111.5–112° (zweimal aus Benzol/Petroläther). Der Sublimationsrückstand (**1i**) war ein hellbraunes Pulver (21.0 g) vom Schmp. 208–212°. Aus Benzol/Cyclohexan Schmp. 223.5°.

N-Benzyl-dichlormaleinimid (**1f**): Zu 166 g **1a** in 450 ccm wasserfreiem Aceton wurden bei –10° unter Rühren 56.0 g *KOH* in 190 ccm absol. Methanol getropft. Insgesamt wurde ca. 4 Stdn. gerührt, dann kalt abgesaugt und der Rückstand mit 150 ccm kaltem Aceton gewaschen. Filtrat und Wasch-Aceton wurden auf ca. 100 ccm eingengt, abgekühlt und abgesaugt. Gesamtausb. an *Kalium-Salz* von **1a** 165 g (80%), hellbraunes, nicht hygroskopisches Pulver. 51.2 g davon wurden unter Eiskühlung in 350 ccm Dimethylformamid/Acetonitril (3 : 1) gelöst und in der Kälte tropfenweise mit 43.3 g *Benzylbromid* versetzt. Man rührte 4 Stdn. bei 0°, ließ anschließend bei Raumtemp. über Nacht stehen und engte im Rotationsverdampfer auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein. Dann wurde mit soviel Eis versetzt, daß die Substanz gerade begann, kristallin auszufallen. Anschließend verdünnte man mit 500 ccm Wasser und saugte ab. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 56 g (87%). Schmp. 111.5°.

Bis-isothiuronium-Salze **3** aus *Thioharnstoff* und *Dichlormaleinimid-Derivaten* **1**: Zu 0.05 Mol des (*N*-substituierten) *Dichlormaleinimids* **1**, in 100 ccm wasserfreiem Methanol gelöst, wurden

¹⁸ Die von *Ciamician* und *Silber*¹⁾ beschriebene Darstellung von *Dichlormaleinimid* ist von uns verbessert und für größere Ansätze brauchbar gemacht worden. Die Methode wurde bereits von *H. D. Scharf* und *F. Korte*, *Chem. Ber.* **98**, 772 (1965), mitgeteilt.

Tab. 1. Dargestellte Maleinimid-Derivate 1, 3, 4 und 6

Verbindung	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
			C	H	Cl	N	S
1c	99–100°	C ₅ H ₃ Cl ₂ NO ₃ (196.0)	Ber. 30.6 Gef. 30.9	1.5 2.0	36.2 35.7	7.2 6.6	— —
1d	76°	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO ₄ (238.0)	Ber. 35.3 Gef. 35.7	2.1 2.2	29.8 29.9	5.9 5.9	— —
1e	112°	C ₅ H ₂ Cl ₃ NO ₂ (214.4)	Ber. 27.8 Gef. 28.1	0.9 1.1	49.6 49.6	6.5 5.5	— —
1f	111.5°	C ₁₁ H ₇ Cl ₂ NO ₂ (256.1)	Ber. 51.5 Gef. 52.3	2.7 3.1	27.8 28.3	5.5 5.8	— —
1i	223.5°	C ₁₀ H ₄ Cl ₄ N ₂ O ₄ (287.1)	Ber. 32.1 Gef. 32.2	1.1 1.4	37.9 37.1	7.5 7.2	— —
Bis-guanylmercapto- maleinimid-dihydro- chlorid (3a)	140° (Zers.)	C ₆ H ₉ N ₅ O ₂ S ₂]Cl ₂ (318.2)	Ber. 22.7 Gef. 23.5	2.8 3.8	22.3 21.9	22.0 21.8	20.1 19.5
α,β-Bis-guanylmercapto- N-methyl-maleinimid- dihydrochlorid (3b)	168° (Zers.)	C ₇ H ₁₁ N ₅ O ₂ S ₂]Cl ₂ (332.2)	Ber. 25.3 Gef. 25.5	3.3 3.9	21.4 21.1	21.1 21.3	19.3 18.9
α,β-Bis-guanylmercapto- N-hydroxymethyl- maleinimid-dihydro- chlorid (3c)	135° (Zers.)	C ₇ H ₁₁ N ₅ O ₃ S ₂]Cl ₂ (348.2)	Ber. 24.1 Gef. 23.1	3.2 4.0	— —	20.1 20.1	18.4 18.4
α,β-Bis-guanylmercapto- N-benzyl-maleinimid- dihydrochlorid (3f)	160° (Zers.)	C ₁₃ H ₁₅ N ₅ O ₂ S ₂]Cl ₂ (408.3)	Ber. 38.2 Gef. 37.6	3.7 4.3	17.4 17.3	17.1 16.1	15.7 16.2
α-Mercapto-β-guanylmer- capto-maleinimid- betain (4a)	170° (Zers.)	C ₅ H ₅ N ₃ O ₂ S ₂ (203.3)	Ber. 29.6 Gef. 30.1	2.5 3.0	— —	20.7 19.7	31.3 30.3
α-Mercapto-β-guanyl- mercapto-N-methyl- maleinimid-betain (4b)	200° (Zers.)	C ₆ H ₇ N ₃ O ₂ S ₂ (217.3)	Ber. 33.2 Gef. 32.9	3.2 3.6	— —	19.3 19.3	29.6 29.5
α-Mercapto-β-guanyl- mercapto-N-hydroxy- methyl-maleinimid- betain (4c)	160° (Zers.)	C ₆ H ₇ N ₃ O ₃ S ₂ (233.3)	Ber. — Gef. —	— —	— —	18.0 18.6	— —
α-Mercapto-β-guanyl- mercapto-N-benzyl- maleinimid-betain (4f)	158° (Zers.)	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₂ S ₂ (293.4)	Ber. 49.2 Gef. 51.1	3.8 4.3	— —	14.3 13.7	21.8 19.1
N-Methyl-dimercapto- maleinimid (6b), Ag-Salz		Ag ₂ C ₅ H ₃ NO ₂ S ₂ (389.0)	Ber. 15.4 Gef. 15.3	0.8 0.8	— —	3.6 3.9	— —
N-Benzyl-dimercapto- maleinimid (6f), Ag-Salz		Ag ₂ C ₁₁ H ₇ NO ₂ S ₂ (465.1)	Ber. 28.4 Gef. 30.5	1.5 1.9	— —	3.0 4.1	— —

bei 2–3° 7.6 g *Thioharnstoff* in 100 ccm Methanol getropft. Ein Teil des Produktes fiel aus und wurde abgesaugt. Das Filtrat wurde mit 200 ccm eiskaltem Äther versetzt und abgesaugt. Beide Fällungen wurden vereinigt und zuerst mit kaltem Methanol, dann mit Äther gewaschen. Bei schnellem Arbeiten fielen die Salze in reiner Form an. Sie sind in Wasser und niederen Alkoholen sehr gut löslich. Die Ausbeuten lagen zwischen 50 und 93%. Zersetzungspunkte und Analysen s. Tab. 1.

α-Mercapto-β-guanylmercapto-maleinimid-betaïne 4: 0.05 Mol *Bis-isothiuronium-dihydrochlorid 3* und 10 g $KHCO_3$ wurden vermischt und unter Rühren in 100 g Wasser und 200 g zerstoßenes Eis eingetragen. Man rührte, bis das Eis geschmolzen war, saugte ab und wusch mit Eiswasser. Ziegelrote Pulver, Ausb. 50–95%. Die Verbindungen **4** lösen sich unzersetzt in kalter Schwefelsäure und können mit Eis wieder gefällt werden. In verdünnter Säure tritt Umwandlung in die Dithiine **2** ein. Schmp. und Analysen s. Tab. 1.

N-Methyl-dimercapto-maleinimid (6b), *Silbersalz*: 3.32 g (0.01 Mol) *α,β-Bis-guanylmercapto-N-methyl-maleinimid-dihydrochlorid (3b)* wurden in 40 ccm Wasser suspendiert und mit 40 ccm konz. *Ammoniak* versetzt. Die Mischung wurde auf 40–50° erwärmt und ca. 30 Min. gerührt. Nach Filtration wurden 3.40 g *Silbernitrat* (0.02 Mol) in 20 ccm Wasser und 20 ccm konz. *Ammoniak* hinzugegeben. Aus der tiefroten Lösung fiel das amorphe dunkelbraune *Silbersalz* aus und wurde abgesaugt. Das Filtrat war nur leicht gelblich gefärbt. Das Salz wurde mit *Ammoniak*, Wasser und Methanol gewaschen. Ausb. 3.80 g (98%).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1750 und 1670/cm, keine C=C-Bande.

Eine Substanz mit gleichem IR-Spektrum wurde aus *α-Mercapto-β-guanylmercapto-N-methyl-maleinimid-betaïn (4b)* durch Behandlung mit ammoniakalischer *Silberlösung* erhalten.

Das Silbersalz von **6f** wurde analog dargestellt.

Dimercapto-maleinimid (polymer) (5a): 5.0 g *Bis-guanylmercapto-maleinimid-dihydrochlorid (3a)* wurden gepulvert und in 50 ccm Aceton suspendiert. Dann wurde 1 ccm konz. *Schwefelsäure* zugegeben, einige Min. zum Sieden erwärmt und filtriert. Das Filtrat wurde auf Eis gegossen, die Fällung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.4 g (100%). Gelbgrünes Pulver, ab 180° langsame Zers. In Wasser, Äthanol, Dimethylformamid, Glykoldimethyläther, Dioxan nur teilweise löslich. Beim Versuch, die Substanz aus Dioxan umzukristallisieren, zersetzte sich ein Teil unter Abscheidung von Schwefel. Aus dem Filtrat fiel das Dithiin **2a**, Schmp. 305° (Zers.), aus.

$(C_4H_3NO_2S_2)_n$ ((161.2)_n) Ber. C 29.8 H 1.9 N 8.7 S 39.8
Gef. C 30.7 H 2.4 N 9.5 S 36.5

N-Methyl-dimercapto-maleinimid (polymer) (5b): 1.4 g *α,β-Bis-guanylmercapto-N-methyl-maleinimid-dihydrochlorid (3b)* (0.004 Mol) wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm konz. *Ammoniak* versetzt. Anschließend wurde filtriert, mit 5 ccm *Salzsäure* angesäuert, die gelbe, amorphe Fällung abgesaugt, mit Wasser und wenig Methanol (löslich) gewaschen und getrocknet. 0.8 g ockerfarbenes Pulver. Schmp. 135–137°. Die Substanz ließ sich nicht umkristallisieren.

$(C_5H_5NO_2S_2)_n$ ((175.2)_n) Ber. C 34.3 H 2.9 N 8.0 S 36.6
Gef. C 35.8 H 3.3 N 8.5 S 33.9

1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-diimide **2a–d** und **f–h**

Methode A: Zu 36.0 g *N-Methyl-dichlormaleinimid (1b)* in 540 ccm Methanol und 60 ccm Wasser gab man 20 g trockenes, gefälltes *Calciumcarbonat*. Dann wurden unter Kühlung mit Leitungswasser und Rühren in langsamem Strom 4.5 l *Schwefelwasserstoff* (ca. 0.2 Mol) ein-

geleitet. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Methanol, verd. Salzsäure, Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 21.5 g (76%) **2b**. Die Substanz war bereits verhältnismäßig rein. Sie konnte aus Glykoldimethyläther, Pyridin oder Dimethylformamid umkristallisiert werden. Bei längerem Erhitzen in basischem Lösungsmittel trat Zersetzung ein. Mol.-Gew. ber. 282, gef. 282 (massenspektroskopisch). Tab. 2 enthält die dargestellten Verbindungen.

Tab. 2. Dargestellte 1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-Derivate

-1,4-dithiin-tetra- carbonsäure-diimid	Schmp.	% Ausb. Methode	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				λ_{\max} (log ϵ) in CHCl_3
				C	H	N	S	
unsubstituiert (2a)	305° (Zers.)	92 A	$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (254.3)	Ber. 37.7	0.8	11.0	25.1	560 (1.97)
				Gef. 38.2	1.0	11.0	25.4	
<i>N,N'</i> -Dimethyl- (2b)	263–265°	76 A	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (282.3)	Ber. 42.5	2.1	9.9	22.7	577 (1.83)
				Gef. 42.9	2.3	9.6	22.7	370 (3.33) 297 (3.60) 230 (4.30)
<i>N,N'</i> -Bis-hydroxymethyl- (2c)	330° (Zers.)	60 B	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (314.3)	Ber. 38.2	2.4	8.9	20.4	560 (1.93)
				Gef. 37.8	2.4	9.0	20.2	370 (3.56) 229 (4.37)
<i>N,N'</i> -Bis-acetoxymethyl- (2d)	200–203°	69 B	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (426.4)	Ber. 42.2	2.5	7.1	16.1	569 (1.86)
				Gef. 42.2	2.7	7.1	15.8	371 (3.64) 212 (4.26)
<i>N,N'</i> -Dibenzyl- (2f)	224°	72 A	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (434.5)	Ber. 60.9	3.2	6.5	14.7	564 (1.95)
				Gef. 61.4	3.5	6.8	15.0	377 (3.36) 293 (3.52)
<i>N,N'</i> -Diphenyl- (2g)	309–312°	89 B	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (406.4)	Ber. 59.2	2.5	6.9	15.7	600 (2.08)
				Gef. 60.0	2.8	7.1	15.5	
<i>N,N'</i> -Bis-methoxymethyl- (2h)	247°	45 A	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (342.4)	Ber. 41.8	3.8	8.2	18.6	565 (1.94)
				Gef. 41.8	3.7	8.2	19.2	
1,4-Dithiin-tetracarbonsäure- dianhydrid (9)	221–222°		$\text{C}_8\text{O}_6\text{S}_2$ (256.2)	Ber. 37.5	—	—	25.0	537 (1.94)
				Gef. 37.5	—	—	25.2	342 (3.88) 243 (4.07)
Monosulfoxid von 2a	210° (Zers.)		$\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (270.3)	Ber. 35.5	0.8	10.4	23.7	—
Monosulfoxid von 2b	205° (Zers.)		$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (298.3)	Ber. 40.3	2.0	9.4	21.4	—
Monosulfoxid von 2d	180° (Zers.)		$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_2$ (442.4)	Ber. 40.4	2.4	6.7	15.4	—
				Gef. 40.2	2.8	7.3	15.6	—

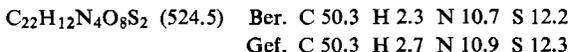
Methode B: Zu 36.0 g **1b** (0.2 Mol) in 400 ccm Äthanol gab man eine Lösung von 15.2 g *Thioharnstoff* (0.2 Mol) in 80 ccm Wasser, nachdem man beide Lösungen auf 40° erwärmt hatte. Unter Wärmeentwicklung fiel das *Dithiin* voluminös in Form grüner Blättchen aus. Man rührte noch 3 Stdn., saugte ab und wusch mit Methanol und Wasser. Ausb. 18.0 g **2b** (64%).

Umsetzung von N-Chlormethyl-dichlormaleinimid (1e) mit H₂S und Methanol: In eine Mischung von 21.4 g **1e**, 40 g *Calciumcarbonat*, 130 ccm Wasser und 540 ccm Methanol wurden 2.5 l *Schwefelwasserstoff* eingeleitet. Die Reaktion war schwach exotherm. Das Produkt wurde abgesaugt und mit Wasser sowie verd. Salzsäure gewaschen. Ausb. 17.8 g grüne Kristalle. Der Chlorgehalt der Substanz betrug 12.7%. Sie wurde 15 Stdn. mit *Dioxan/Methanol* unter Rückfluß gekocht. Dabei bildete sich Chlorwasserstoff. Beim Abkühlen kristallisierte das chlorfreie *Dithiin 2h* aus. Eine Probe wurde zur Analyse durch Sublimation gereinigt. Schmp. 247°.

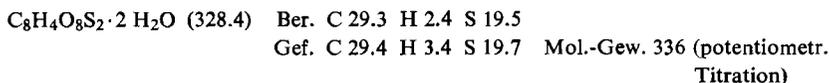
1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-diimid-1-oxid: 3.0 g *1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-diimid* (**2a**) wurden unter Rühren in 20 ccm eisgekühlte rauchende *Salpetersäure* eingetragen. Man rührte, bis alles in Lösung gegangen war, und goß dann auf Eis. Die gelbe kristalline Fällung wurde abgesaugt und mit Eiswasser säurefrei gewaschen. Ausb. 2.6 g (82%). Schmp. ab 210° (Zers.).

Auf die gleiche Weise wurden die *1-Oxide* von **2b** (82%) und **2d** (77%) dargestellt (vgl. Tab. 2).

Die Umsetzung von *N,N'-Dibenzyl-1,4-dithiin-tetracarbonsäure-diimid* (**2f**) mit rauchender *Salpetersäure* gab eine *Dinitroverbindung* mit 75% Ausb. Schmp. 162–165°.

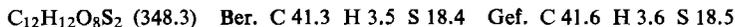


1,4-Dithiin-tetracarbonsäure (**8a**): 50.8 g (0.2 Mol) **2a** wurden in 120 ccm Wasser und 80 ccm 10 *n NaOH* suspendiert und in einem Becherglas 15 Min. unter Rühren gekocht. Man erhielt eine orangegelbe Lösung, die heiß filtriert und anschließend abgekühlt wurde. Dann wurden unter Kühlung mit Eis/Kochsalz 100 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Die auf 2–5° abgekühlte Mischung wurde abgesaugt, der Rückstand in 300 ccm kaltem Wasser gelöst, nach Filtration mit 150 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, auf 2–5° abgekühlt und abgesaugt. Man wusch mit eiskalter konz. Salzsäure sulfatfrei, trocknete, rührte mit ca. 100 ccm absol. Äther, saugte wieder ab und trocknete. Ausb. 38.7 g Dihydrat. Schmp. 243–245° (Zers.).



1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-dianhydrid (**9**): 25.4 g (0.1 Mol) **2a** wurden mit 60 ccm Wasser und 40 ccm 10 *n NaOH* 15 Min. unter Rühren im Becherglas gekocht. Die orangegelbe Lösung wurde heiß filtriert, abgekühlt und unter guter Kühlung in 100 ccm konz. Schwefelsäure gegossen. Absaugen ergab ca. 60 g feuchte gelbe Kristalle, die in 200 ccm Aceton gelöst wurden. Die Lösung wurde filtriert, das Filtrat eingeengt, der kristalline Rückstand in 100 ccm *Acetanhydrid* eingetragen, die Mischung kurz aufgeköcht, heiß filtriert und abgekühlt. Man erhielt 12.7 g (50%) violettschwarze Kristalle. Schmp. 221–222° (Zers.) (Tab. 2).

1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-tetramethylester (**8b**): 125 g (0.49 Mol) **2a** wurden in 220 ccm 10 *n NaOH* von 60° eingetragen. Die rote Lösung wurde 10 Min. im Becherglas gekocht, abgekühlt und unter guter Kühlung in 280 ccm konz. Schwefelsäure eingetropf. Nach einigen Stdn. wurde der feinkristalline Niederschlag abgesaugt und der noch etwas feuchte Filterrückstand (ca. 210 g) unter leichtem Erwärmen in 1 l *Methanol* aufgenommen. Dann wurde von den anorganischen Salzen abgesaugt, mit *Methanol* nachgewaschen und das Filtrat unter Eiskühlung mit *Chlorwasserstoff* gesättigt. Nach 4 Tagen bei Raumtemp. war eine große Menge gelber Kristalle ausgefallen. Man goß auf 3 l gestoßenes Eis, saugte ab und wusch mit Wasser. Aus Äthanol Ausb. 84 g (49%). Schmp. 122–123.5° (Zers.).



Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester (**7b**): Eine Lösung von 2.0 g **8b** in 20 ccm Dioxan wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, eingeengt und aus *Methanol* umkristallisiert: 1.6 g farblose Kristalle. Schmp. 125–126° (Lit.⁹): 125–126°.

1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-tetraäthylester (**8c**): 50.8 g (0.2 Mol) **2a** wurden in 110 ccm 10 *n NaOH* eingetragen und 10 Min. gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde filtriert, unter guter Kühlung in 150 ccm konz. Schwefelsäure getropft, die abgesaugte Fällung in 300 ccm *Äthanol* eingetragen, filtriert und der Rückstand zweimal mit *Äthanol* gewaschen. Das Filtrat wurde unter Eiskühlung mit *Chlorwasserstoff* gesättigt und nach 5 Tagen auf 2 l Eis gegossen.

Anschließend wurde zweimal mit je 300 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Eine Probe des getrockneten Extraktes enthielt neben Schwefel zwei Substanzen mit sehr ähnlichen R_F -Werten (Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G, Dioxan/Heptan 1 : 3). Die zweite Komponente war wahrscheinlich der durch thermische Entschwefelung entstandene Thiophentetracarbonsäure-tetraäthylester. Eine Trennung durch Umkristallisieren war nicht möglich. Chromatographie an Aluminiumoxid (Benzol/n-Heptan 1 : 1) gab eine Fraktion, die hauptsächlich den gelben Dithiinester enthielt. Der ölige Eindampfrückstand wurde in Methanol aufgenommen. Nach Abkühlen auf -10° wurde der ausgefallene Schwefel abfiltriert. Nach 3 Tagen im Kühlschrank hatten sich aus der Lösung große gelbe Kristalle abgeschieden. Ausb. 9.0 g (11 %); aus n-Pentan Schmp. 49° .

$C_{16}H_{20}O_8S_2$ (404.5) Ber. C 47.6 H 4.9 S 15.9 Gef. C 47.8 H 4.8 S 16.0

Molekül-Komplex aus N,N'-Dimethyl-1.4-dithiin-tetracarbonsäure-diimid (2b) und Anthracen; Umwandlung in das Diels-Alder-Addukt 10: 2.8 g (0.01 Mol) **2b** in 150 ccm siedendem Tetrahydrofuran wurden mit einer Lösung von 1.8 g (0.01 Mol) Anthracen in 50 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Nach wenigen Min. fielen rotbraune Nadelchen aus, die nach Abkühlen abgesaugt und gewaschen wurden: 2.5 g (54%) des Komplexes. Durch Einengen wurden weitere 1.7 g gewonnen. Die Substanz zersetzte sich ab 200° , ließ sich aber aus Dimethylformamid unzersetzt umkristallisieren.

$C_{24}H_{16}N_2O_4S_2$ (460.5) Ber. C 62.5 H 3.5 N 6.1 S 13.9
Gef. C 62.3 H 3.7 N 6.2 S 13.9

Nach 2 Monaten hatte sich die im Dunkeln aufbewahrte Substanz vollständig in gelbe Kristalle umgewandelt, die aus Benzol umkristallisiert wurden. Schmp. $285-288^\circ$.

$C_{24}H_{16}N_2O_4S_2$ (460.5) Ber. C 62.5 H 3.5 N 6.1 S 13.9
Gef. C 62.5 H 3.5 N 6.3 S 13.9

Das IR-Spektrum (KBr) des Adduktes ist etwas bandenreicher als das des Komplexes. Die C=C-Bande liegt mit $1565/\text{cm}$ um etwa $10/\text{cm}$ höher als die Dithiin-C=C-Bande des Komplexes.

Diels-Alder-Addition von Cyclopentadien an 2b: 10.0 g **2b** und 40 g frisch dest. Dicyclopentadien wurden 9 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Temp. der Mischung betrug $170-175^\circ$. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen: 11.4 g (71%) hellgelbe Kristalle, Schmp. $209-213^\circ$. Aus Eisessig und Äthanol farblose Kristalle, Schmp. $206-208^\circ$.

$C_{20}H_{18}N_2O_4S_2$ (414.5) Ber. C 58.0 H 4.4 N 6.8 S 15.5
Gef. C 57.7 H 4.5 N 7.1 S 15.8

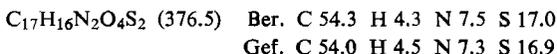
Oberhalb des Schmelzpunktes zerfällt das Addukt teilweise in die Ausgangsstoffe. In Gegenwart eines Dienophils verläuft die Spaltung schon bei tieferer Temperatur, wie der folgende Versuch zeigt: 2.0 g des Cyclopentadien-Adduktes und 6.0 g Maleinsäureanhydrid wurden 80 Min. auf 165° erhitzt. Die dunkle Masse wurde pulverisiert und bei $80^\circ/0.01$ Torr sublimiert. 6.9 g zuerst farblores, dann gelbes Sublimat wurden erhalten. Der Rückstand wurde in einigen ccm Benzol aufgenommen und abgesaugt. Man erhielt 1.0 g **2b**, identifiziert durch Schmp. und IR-Spektrum. Durch Einengen des Benzols wurde eine nicht weiter untersuchte gelbe Substanz vom Schmp. 120° erhalten.

Eine Probe des Adduktes, die ohne Maleinsäureanhydrid 80 Min. auf 165° erhitzt wurde, zeigte leichte Gelbfärbung.

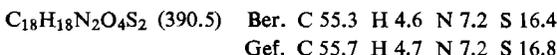
2: 1-Diels-Alder-Addition von Butadien an 2b: 25.0 g (0.09 Mol) **2b** wurden mit 70 g Butadien-(1.3) in 300 ccm Benzol 30 Min. im Autoklaven auf 170° erhitzt. Filtration der dunkel-

braunen Lösung ergab 9.25 g eines grauen kristallinen Pulvers, das aus Eisessig 7.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 305–306° lieferte.

IR (KBr): NH 3150/cm. NMR (AsCl₃, TMS): Singulett 0.7 (NH) und 7.1 τ (N—CH₃) (1 : 3); ferner wurden die für aliphatische und olefinische Protonen charakteristischen Signale in einem dem Addukt von 2 Mol Butadien entsprechenden Verhältnis gefunden. Spektren und Analyse charakterisierten die Substanz als das Addukt von 2 Mol Butadien an 1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-*N*-monomethyl-diimid.



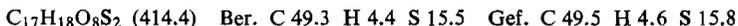
Die benzolische Lösung wurde eingengt und ergab 31.6 g eines gelben Rückstandes, der in Äthylacetat gelöst wurde. Nach Filtrieren, Einengen und Abkühlen wurden 14.95 g graue Kristalle, Schmp. 238–241°, erhalten. Aus Äthanol und Xylol farblose analysenreine Substanz, Schmp. 243–249°.



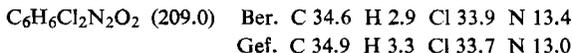
IR- und NMR-Spektrum waren mit der Struktur des Adduktes von 2 Mol Butadien an **2b** in Übereinstimmung.

Diels-Alder-Addukt (11) von Cyclopentadien an 1,4-Dithiin-tetracarbonsäure-tetramethylester (8b): 2.0 g **8b**, 10 g frisch dest. Cyclopentadien und 10 ccm Methylenchlorid wurden 8 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Nach dem Einengen hinterblieb ein öliges gelbes Rückstand, der mit wenig Äther verrieben und abgepreßt wurde. Man erhielt etwa 0.4 g schmierige gelbe Kristalle. Dreimaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan gab 0.1 g farblose Blättchen (4%). Schmp. 98–100°.

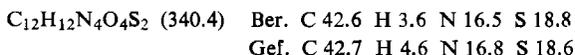
IR (CCl₄): C=C-Bande bei 1550/cm, die auch im Spektrum des Esters **8b** gefunden wurde. Auch die Analyse erwies die Substanz als ein Mono-Addukt.



N,N'-Dimethyl-*N,N'*-dichlormaleoyl-hydrazin (4,5-Dichlor-3,6-dioxo-1,2-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridazin) (**12**): 100 g (0.6 Mol) Dichlormaleinsäureanhydrid wurden in eine Lösung von 80 g *N,N'*-Dimethyl-hydrazin-dihydrochlorid (0.6 Mol) in 450 ccm Wasser eingetragen. Zunächst wurde 1 Stde. bei 20°, dann 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad gerührt. Anschließend wurde mit Eis gekühlt und abgesaugt. Man erhielt 98 g (78%) fast reines Produkt vom Schmp. 194–196°. Aus Wasser Schmp. 196–197°.



1,4,6,9-Tetraoxo-2,3,7,8-tetramethyl-1,2,3,4,6,7,8,9-octahydro-dipyridazino[4,5-b;4',5'-e][1,4]-dithiin (13): 10.5 g (0.05 Mol) **12** und 7.6 g Thioharnstoff (0.1 Mol) wurden in 50 ccm Dimethylformamid kurz auf 95° erhitzt. Die zunächst gelbe Lösung färbte sich allmählich rot und hatte nach 2 Tagen 2.2 g orangefarbene Kristalle abgeschieden. Das Filtrat wurde mit 10 ccm Wasser versetzt, noch einen Tag stehengelassen, die Fällung abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen und mit dem zuerst ausgefallenen Anteil vereinigt. Gesamtausbeute 7.8 g (91%). Die Substanz schmolz bis 340° nicht. Sie ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Zur Analyse wurden 2 g aus 150 ccm Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Rote Nadeln.



1.4.6.9-Tetraoxo-2.3.7.8-tetramethyl-1.2.3.4.6.7.8.9-octahydro-dipyridazino[4.5-b;4'.5'-e]-[1.4]dithiin-5-oxid: 0.5 g **13** wurden in 10 ccm *Peressigsäure* (40%) bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension hatte nach einigen Stdn. eine gelbe Farbe angenommen. Es wurde 2 Tage weitergerührt, dann mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Man erhielt 0.4 g (78%) des gelben *Sulfoxids*. Die Substanz ließ sich nicht unzersetzt umkristallisieren. Schmp. 284–290° (Zers.).

$C_{12}H_{12}N_4O_5S_2$ (356.4) Ber. C 40.4 H 3.4 N 15.7 S 18.0

Gef. C 40.3 H 3.7 N 15.7 S 17.9

[488/66]