

Hans Behringer und Diana Bender

Über 3-Aza-6a-thia-thiophthene

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München

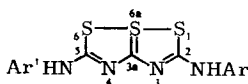
(Eingegangen am 26. Juni 1967)

■

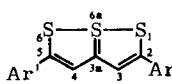
Aus 3-Amino-5-aryl-1,2-dithioliumsalsen (**8**) und Isothiocyanaten werden 2-Arylamino-(Alkylamino)-3-aza-6a-thia-thiophthene (**13**) hergestellt. Ihre UV-Spektren weisen ihnen eine Mittelstellung zwischen den 3,4-Diaza-6a-thia-thiophthenen (**1**) und den stickstofffreien Analogon **2** zu. Bislang liegt kein Anhaltspunkt für eine Valenztautomerie (**13B** \rightleftharpoons **13C**) vor, weshalb sie vorläufig meribicyclomesomer (**13B** \leftrightarrow **13C**) bzw. bicyclisch (**13A**) formuliert werden. — Durch Kondensation von 3-Methylmercapto-5-[*p*-methoxy-phenyl]-1,2,4-dithiazoliumjodid (**5b**) mit ω -Cyan-acetophenon zu **17** und anschließende Schwefelung wird ein 2,5-diarylsubstituiertes 3-Aza-6a-thia-thiophthen **18** dargestellt.

■

Veranlaßt durch eine soeben erschienene Notiz von *Grandin und Vialle*¹⁾, in welcher drei Derivate des im Titel genannten Ringsystems erwähnt sind, berichten wir über bereits vorher abgeschlossenen Versuche. 1964 beschrieben wir²⁾ die Synthese von 2,5-Bis-arylamino-Derivaten **1** des 3,4-Diaza-6a-thia-thiophthens und bewiesen die C_{2v} -Symmetrie dieses Verbindungstyps auf chemischem Wege, wie es analog auch für 2,5-Diaryl-Derivate **2** des stickstofffreien 6a-Thia-thiophthens geschehen ist³⁾.

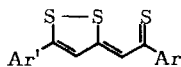


1



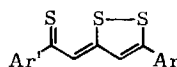
2A

Die C_{2v} -Symmetrie erlaubt selbstverständlich nicht nur eine Formulierung von **1** und **2** als Bicyclen bzw. als meribicyclomesomere („no-bond“ resonance) Systeme (z. B. **2B** \leftrightarrow **2C**), sie ist vielmehr auch mit der Annahme einer Valenztautomerie z. B. **2B** \rightleftharpoons **2C** zwischen den (nun reellen Molekelspezies bedeutenden) Formen **2B**, **2C** vereinbar.



B

2



C

Für den Fall der Thiathiophthene ist zu hoffen, daß eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren geeigneter Derivate zwischen beiden Alternativen^{*)} zu

*) Als Referenzformeln werden im folgenden die bicyclischen Strukturformeln verwendet.

1) *A. Grandin und J. Vialle*, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 1851.

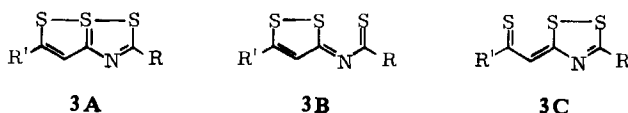
2) *H. Behringer und D. Weber*, *Chem. Ber.* **97**, 2567 (1964).

3) *G. Pfister-Guillouzo und N. Lozac'h*, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 153; *E. Klingsberg*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3244 (1963); *H. Behringer, M. Ruff und R. Wiedenmann*, *Chem. Ber.* **97**, 1732 (1964).

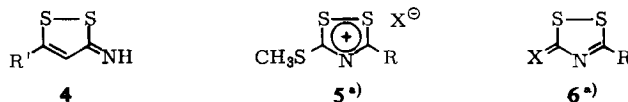
entscheiden gestattet. Bei dem 3,4-Diaza-thiathiophthen-Derivat **1** ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ar}' = o\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$) konnten wir früher²⁾ keine Änderung der UV-Absorption im Bereich $30-80^\circ$ feststellen. Röntgenoptische Beobachtungen aus jüngster Zeit am 3,5-Diphenyl-6a-thiathiophthen und seinem 1-Selen-Isologen bringen die Möglichkeit der Valenztautomerie erneut in die Diskussion.

Nach *Hordvik, Sletten und Sletten*⁴⁾ wird durch die unsymmetrische Anordnung der Substituenten am Ringsystem die früher am 2,5-Dimethyl-Derivat festgestellte und bislang als wichtigstes Strukturmerkmal der Thiathiophthene angesehene Äquidistanz der drei colinearen S-Atome (2,36 Å) erheblich gestört; es resultieren ungleiche S—S-Abstände (S^1-S^{6a} 2,22 Å, S^6-S^{6a} 2,51 Å). Ferner finden *van den Hende und Klingsberg*⁵⁾ beim 1-Selen-Isologen einen kaum kleineren S—S-Abstand (2,49 Å) und eine verhältnismäßig kleine S—Se-Distanz (2,33 Å), die aber für eine echte S—Se-Kovalenz wohl noch zu groß ist. Es wird sogar der Verdacht geäußert, daß im symmetrisch substituierten 3,5-Dimethyl-thiathiophthen identische S—S-Abstände nur vorgetäuscht seien. Ein statistischer Packungseffekt von Molekeln mit in Wirklichkeit unterschiedlichen S—S-Abständen könne ebensogut für das röntgenographische Ergebnis maßgeblich sein, wie eine Überstruktur. Jedoch soll eine Oszillation der S-Atome nicht in Frage kommen. Vorläufig vertreten die Autoren weiter die „no-bond“ resonance-Auffassung und interpretieren die ungleichen S—S-Abstände im 3,5-Diphenyl-6a-thiathiophthen durch Grenzformeln von der Art **2B/2C** mit stark unterschiedlichem Gewicht.

Die Strukturverschiedenheit der beiden in 3-Aza-6a-thia-thiophthenen **3A** kombinierten Ringe schien uns eine Chance zu bieten, u. a. auch auf UV-spektroskopischem Weg Vorhandensein oder Fehlen eines Gleichgewichts zwischen einer 1,2-Dithiol-Struktur **3B** und einer 3H-1,2,4-Dithiazol-Struktur **3C** nachzuweisen.



Der Aufbau des Ringsystems **3** konnte im Hinblick auf die erprobten Wege zur Synthese von **1** und **2** sowohl durch Thioacylierung von 3-Imino-3H-1,2-dithiolen **4** als auch durch Kondensation von S-Methyl-1,2,4-dithiazoliumsalzen **5** mit geeigneten methylenaktiven Verbindungen versucht werden. 3-Imino-3H-1,2-dithiole **4** waren in der Literatur nicht beschrieben. Unbekannt waren bei Beginn der Untersuchung auch die Salze **5** und die ihnen zugrunde liegenden 3H-1,2,4-Dithiazol-thione-(3) (4-Aza-trithione) **6** ($\text{X} = \text{S}$).



^{a)} Beispiele s. S. 4032.

I. 2-Arylamino(Alkylamino)-5-aryl-3-aza-6a-thia-thiophthene (**3**, $\text{R} = \text{NHAr}$, NHAlkyl , $\text{R}' = \text{Ar}$)

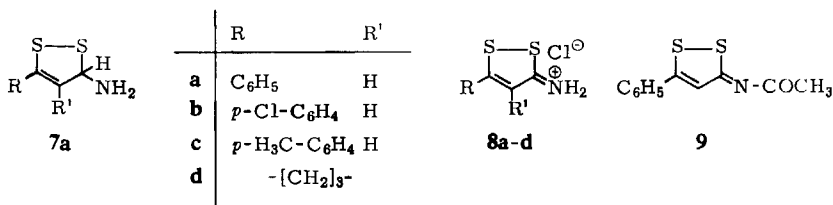
Für den Vergleich mit **1** und **2** waren entsprechende 2-Arylamino-5-aryl-Derivate des Monoaza-thiathiophthens erforderlich.

⁴⁾ A. Hordvik, E. Sletten und J. Sletten, Acta chem. scand. **20**, 2001 (1966).

⁵⁾ J. H. van den Hende und E. Klingsberg, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5045 (1966).

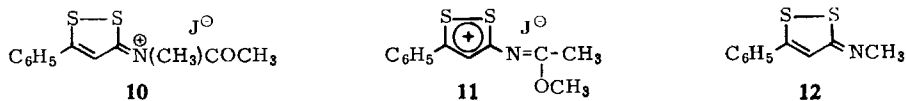
Weder aus 5-Phenyl-3*H*-1.2-dithiol-thion-(3) noch aus dem zugehörigen *S*-Methyl-dithioliumjodid oder aus 3-Chlor-5-phenyl-dithioliumchlorid und Ammoniak unter wechselnden Bedingungen ließ sich ein 3-Amino-5-phenyl-1.2-dithioliumsalz gewinnen.

*Tornetta*⁶⁾ erhielt 1960 durch Reduktion des Oxims von 5-Phenyl-1.2-dithiolon-(3) mit Eisenpulver in Eisessig ein Hydrochlorid, dem als Base das 3-Amino-5-phenyl-3*H*-dithiol (**7a**) zugrunde liegen sollte; auch bei der Reaktion von ω -Cyan-acetophenon mit P_4S_{10} und anschließender salzsaurer Hydrolyse entstand das gleiche Hydrochlorid. Es handelt sich jedoch, wie auch von *Grandin* und *Vialle*¹⁾ erkannt wurde, um das Hydrochlorid **8a** des wasserstoffärmeren 3-Imino-5-phenyl-3*H*-1.2-dithiols. Mit Acetanhydrid erhielten wir daraus das Hydrochlorid eines Acetylderivats, aus dem mit Wasser die freie Base **9** gebildet wurde. Das Fehlen von NH-Banden und die Analysen von **9** und seinem Hydrochlorid **9** · HCl sprechen eindeutig dafür, daß die wasserstoffärmere Verbindung und nicht **7a** vorliegt.



In **9** kann die Acetylgruppe *cis*- oder *trans*-Stellung an der semicyclischen Doppelbindung einnehmen. Welches Isomere vorliegt, kann derzeit nicht entschieden werden, da sich ein IR-spektroskopischer Vergleich von **9** mit *cis*- bzw. *trans*-Oxodisulfiden u. a. schon wegen der z. Z. bestehenden Kontroverse^{7,8)} über die Lage der CO-Bande bei diesen Verbindungen verbietet.

Aus **9** erhielt man mit Methyljodid ein Salz, dem die *N*-Methyl-Struktur **10** und nicht die *O*-Methyl-Struktur **11** zukommt: Bei der Freisetzung der Base wird nämlich – offenbar unter Eliminierung des Acetylrestes – **12** erhalten.



Nach dem Verfahren von *Tornetta*⁶⁾ wurden noch drei weitere Hydrochloride vom Typ **8** (**8b–d**) gewonnen. Das 5-*[p*-Tolyl]-Derivat **8c** ist auch in l. c.¹⁾ erwähnt.

Präparativ ist die Herstellung der 3-Imino-1.2-dithiole durch Reduktion der Oxime der Darstellung über die entsprechenden Cyanacetophenone vorzuziehen (Ausbeuten an **8a** z. B. 52 gegenüber maximal 21%). Überraschend war, daß das in der üblichen Weise⁹⁾ aus 4.5-Trimethylen-3*H*-1.2-dithiol-thion-(3) dargestellte Oxim noch 3 Atome Schwefel enthielt; die Struktur ist noch nicht bekannt. Bei der Reduktion wurde das erwartete Salz **8d** erhalten; hier wurde also das dritte S-Atom entfernt, was gegen dessen Einbau in den Ring spricht

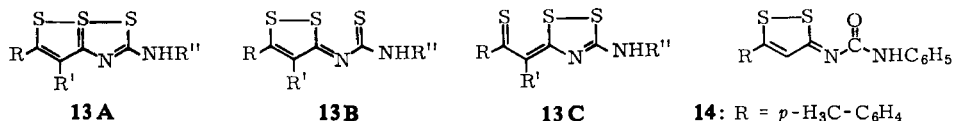
6) *B. Tornetta*, Ann. Chimica **50**, 1811 (1960).

7) *Y. Mollier* und *N. Lozac'h*, Bull. Soc. chim. France **1960**, 700; *R. Pinel*, *Y. Mollier* und *N. Lozac'h*, ebenda **1966**, 1049.

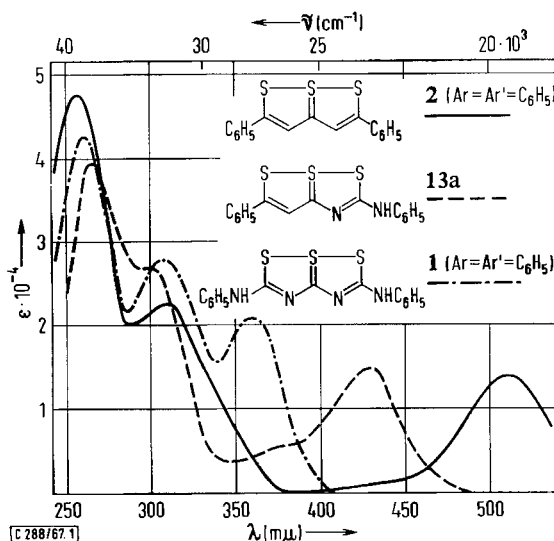
8) *R. Bohlmann* und *E. Bresinsky*, Chem. Ber. **100**, 107 (1967).

9) *B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).

Die Hydrochloride **8a–d** setzen sich mit aromatischen und aliphatischen Isothiocyanaten sowie mit Benzoylsenföhl unter Eliminierung von Chlorwasserstoff zu Addukten um. Aufgrund des unten zu besprechenden Vergleichs der UV-Spektren mit denen der 3,4-Diaza-6a-thia-thiophthene **1** und 6a-Thia-thiophthene **2** sowie der engen Analogie im chemischen Verhalten der intensiv gelben Reaktionsprodukte mit dem der Diaza-Verbindungen **1** schreiben wir ihnen die Struktur von 2-Amino-5-aryl(bzw. 4,5-dialkyl)-3-aza-6a-thia-thiophthenen (**13**) zu. Für Vergleichszwecke wurde auch das Oxodisulfid **14** aus **8c** und Phenylisocyanat hergestellt.

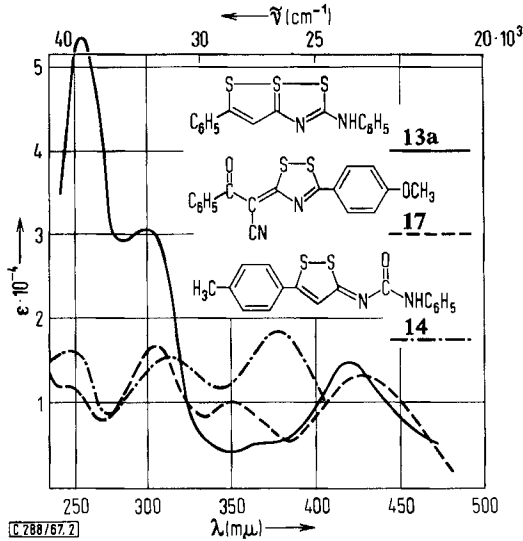


13	R	R'	R''	Schmp.	% Ausb.
a	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	169–171°	90
b	C ₆ H ₅	H	<i>p</i> -CH ₃ O–C ₆ H ₄	212–214°	86
c	C ₆ H ₅	H	(CH ₃) ₃ C	132–134°	70
d	<i>p</i> -Cl–C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	229–232°	74
e	<i>p</i> -H ₃ C–C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	206–207°	78
f	<i>p</i> -H ₃ C–C ₆ H ₄	H	(CH ₃) ₃ C	149–150°	87
g	<i>p</i> -H ₃ C–C ₆ H ₄	H	COC ₆ H ₅	192–194°	86
h	–[CH ₂] ₃ –		C ₆ H ₅	144–145°	88



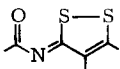
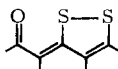
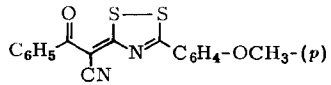
Abbild. 1. UV-Spektren von ——— 2-Anilino-5-phenyl-3-aza-6a-thia-thiophthen (**13a**), - - - - 2,5-Dianilino-3,4-diaza-6a-thia-thiophthen (**1**, Ar = Ar' = C₆H₅) und ——— 2,5-Diphenyl-6a-thia-thiophthen (**2**, Ar = Ar' = C₆H₅) in Dioxan

Das UV-Spektrum der Monoaza-Verbindung **13a** wird in Abbild. 1 mit denen des 2.5-Dianilino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthens (**1**, Ar = Ar' = C₆H₅) bzw. 2.5-Diphenyl-6a-thia-thiophthens (**2**, Ar = Ar' = C₆H₅) verglichen. Die Zwischenstellung von **13a** hinsichtlich Lage und Extinktion aller drei Banden kommt klar zum Ausdruck.



Abbild. 2. UV-Spektren von — 2-Anilino-5-phenyl-3-aza-6a-thia-thiophthen (**13a**) und - - - 3-Phenylcarbamoylimino-5-[*p*-tolyl]-3*H*-1.2-dithiol (**14**) in Eisessig, sowie - · - · 5-[*p*-Methoxy-phenyl]-3-[benzoyl-cyan-methylen]-3*H*-1.2.4-dithiazol (**17**) in Dioxan

Nach Abbild. 2 folgt **13a** unverkennbar der durch zahlreiche Beispiele *) belegten Regel, wonach beim Ersatz von Sauerstoff in den Oxodisulfiden der Strukturen **15** bzw. **16** durch Schwefel die Bande im sichtbaren Bereich unter Extinktionsverminderung bathochrom, die kurzwellige Bande unter auffallend starker Erhöhung der Extinktion meist hypsochrom verschoben wird.

**15****16****17**

Ein Vergleich der Absorptionskurve des Trisulfids **13a** mit der des Oxodisulfids **17** (S. 4033 und Abbild. 2) zeigt weiter, daß der Chromophor von **13a** auch gegenüber dem des 1.2.4-Dithiazol-Derivats von ganz anderer Natur ist.

Auch einige Parallelen im chemischen Verhalten der Monoaza-thiathiophthene **13** zu dem der 3.4-Diaza-Analogen²⁾ lassen sich aufzeigen. Arylamino-mono- und -diaza-thiathiophthene sind gegen siedende alkoholische Kalilauge resistent, während die entsprechenden Oxodisulfide leicht zersetzt werden. Erwartungsgemäß erleiden auch Monoaza-thiathiophthene mit Senfölen eine Umacylierung, wie am Beispiel **13a** gezeigt wurde: Der Anilinoest wird beim Erhitzen mit überschüssigem *p*-Methoxy-

*) Anwendung z. B. auf das 1-Selen-Isologe des 3.5-Diphenyl-thiathiophthens vgl. I. c.⁵⁾.

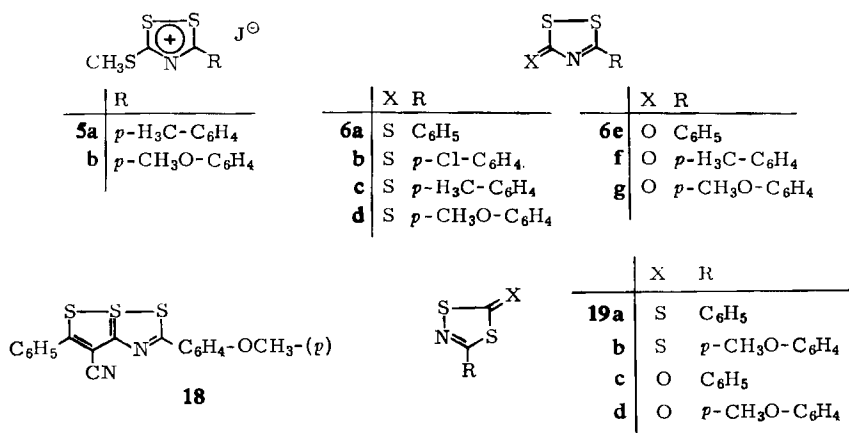
phenylsenföf gegen die *p*-Methoxy-anilino-gruppe ausgetauscht. Analog kann der Harnstoff **14** mit Phenylsenföf zum quasiaromatischen System **13e** um(thio)acyliert werden.

Durch Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid wird der N-haltige Ring des Azathiathiophthen-Systems geöffnet: Aus **13a** entstand 3-Acetylimino-5-phenyl-3*H*-1,2-dithiol (**9**). Umgekehrt konnte dieses Oxodisulfid **9** durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylsenföf wieder in **13a** zurückverwandelt werden. Mit diesen Beobachtungen wird die von den Diaza-Analogen her bekannte Labilität des N-haltigen Ringes gegenüber dem N-freien unterstrichen.

Versuche, **8a** mit Thiobenzoylchlorid bzw. Carboxymethyldithiobenzoat zu thioacylieren, mißlungen bisher. Ebenso lieferten Versuche, die *N*-Acetylverbindung **9** mit Phosphor-pentasulfid zu schwefeln, nur undefinierbares Material, während *Grandin* und *Vialle*¹⁾ aus entsprechenden 5-Aryl-*N*-benzoylverbindungen Aryl-phenyl-trisulfide (2,5-Diaryl-3-aza-6a-thia-thiophthene) gewinnen konnten.

II. Synthese des 5-Phenyl-2[*p*-methoxy-phenyl]-4-cyan-3-aza-6a-thia-thiophthens (**18**)

Für die Gewinnung von in 2-Stellung C-substituierten 3-Aza-6a-thia-thiophthenen griffen wir auf die eingangs erwähnten *S*-Methyl-1,2,4-dithiazoliumsalze **5** zurück. In einer vorläufigen Mitteilung¹⁰⁾ haben wir kürzlich für die zugehörigen 5-Aryl-3*H*-1,2,4-dithiazol-thione-(3) (4-Aza-trithione) (**6**, R = Aryl, X = S)¹¹⁾ eine ergeibige Synthese aus Aroylsenfölen mitgeteilt. Im Versuchsteil beschreiben wir diese sowie die Herstellung einiger zu **6** (X = S) isomerer 3-Aryl-5*H*-1,4,2-dithiazol-thione-(5) (4-Aza-isotrithione) **19** (X = S).



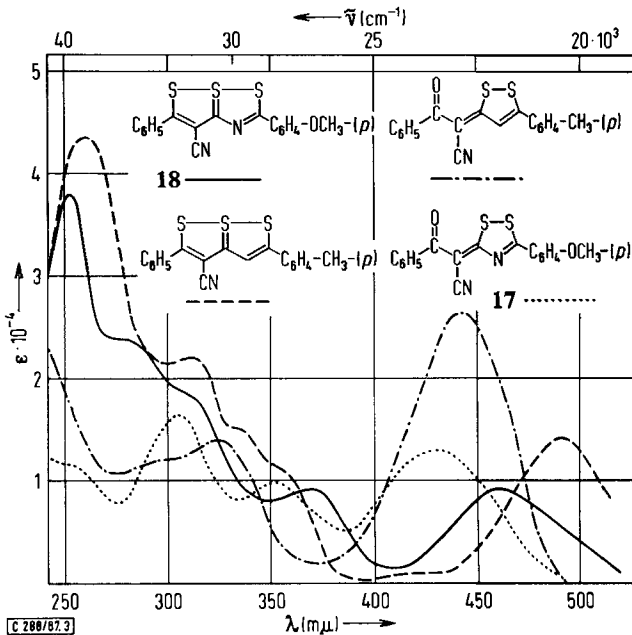
1,2-Dithiol-thione-(3) (Trithione) geben mit Methyljodid stabile *S*-Methyl-1,2-dithioliumsalze und mit Peressigsäure/Mineralsäuren in 3-Stellung unsubstituierte 1,2-Dithioliumsalze.

¹⁰⁾ H. Behringer und D. Deichmann, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 1013.

¹¹⁾ In einer Kurznotiz ohne nähere Angaben hat M. J. L. Derocque (*Bull. Soc. chim. France* **1963**, 449) erstmals über die Gewinnung von 4-Aza-trithionen (Ausb. 50%) durch P₄S₁₀-Schwefelung von *N*-Acyl-dithiocarbamidsäureestern berichtet. *Zusatz b. d. Korr.* (13.10.67): Inzwischen haben M. J. L. Derocque und J. Vialle (*Bull. Soc. chim. France* **1966**, 1183) noch weitere Synthesewege angegebe, u. a. auch den von uns unabhängig gefundenen.

Die 1.2.4-Dithiazol-thione **6a** und **b** konnten dagegen weder mit Methyljodid noch mit Triäthylxoniumtetrafluorborat am Thion-Schwefel alkyliert werden. Mit Peressigsäure wurde **6a** lediglich zu dem Oxodisulfid **6e** entschwefelt. Es bedarf anscheinend erst des elektronenliefernden Effekts einer *p*-Methyl- bzw. *p*-Methoxy-gruppe, um eine *S*-Alkylierung zu ermöglichen. Die mit **6c, d** und Methyljodid erhaltenen Jodide **5a, b** sind zersetzlich; **5b** ist das stabilere. In hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, aber auch in absol. Aceton, zersetzte sich auch **5b** unter Ringöffnung und Bildung von *N*-[*p*-Methoxy-benzoyl]-dithiocarbaminsäure-methylester. Unter denselben Bedingungen ergab **5a** nur elementaren Schwefel und Jod.

Kondensationsreaktionen mußten daher in inerten Lösungsmitteln ausgeführt werden. **5a** erwies sich für die Umsetzung mit ω -Cyan-acetophenon als ungeeignet, da es sich unter diesen Bedingungen zu 3.5-Di-*p*-tolyl-1.2.4-thiadiazol¹²⁾ zersetzte *). Erst mit **5b** ließ sich ω -Cyan-acetophenon zum gewünschten Oxodisulfid **17** kondensieren und letzteres mit P_4S_{10} zu **18** schwefeln. Die Eliminierung der Cyangruppe bei **18** ist zwar noch nicht gelungen, jedoch werden die Strukturen von **17** und **18** durch den Vergleich der UV-Spektren mit einem CN-substituierten Diaryl-thiathiofthen gestützt (Abbild. 3). Wie ersichtlich, ist wieder die bereits erwähnte optische „O→S-Verschiebungsgesetz“ erfüllt.



Abbild. 3. UV-Spektren von — 5-Phenyl-2-[*p*-methoxy-phenyl]-4-cyan-3-aza-6a-thiathiofthen (**18**), 5-[*p*-Methoxy-phenyl]-3-[benzoyl-cyan-methylen]-3*H*-1.2.4-dithiazol (**17**), --- 5-Phenyl-2-[*p*-tolyl]-4-cyan-6a-thia-thiophthen und ···· 5-[*p*-Tolyl]-3-[benzoyl-cyan-methylen]-3*H*-1.2-dithiol in Dioxan

*) Die hohe Bildungstendenz der Thiadiazole geht aus ihrem Auftreten bei der Oxydation des Isoazatrithions **19a** mit Hydroperoxid in Eisessig hervor.

12) Ishikawa, Scient. Pap. Inst. phys. Res. 3, 151, C. II, 2206 (1925).

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung sehr zu Dank verpflichtet. Frau *M. Schwarz* und Herrn *H. Schulz* danken wir für die Ausführung eines Teils der Mikroanalysen, Fräulein *H. Görling* und Frau *R. Fritz* für die Aufnahme der UV-Spektren.

Beschreibung der Versuche*)

I.

3-Acetylimino-5-phenyl-3H-1.2-dithiol (9): 0.30 g (1.30 mMol) *3-Imino-5-phenyl-3H-1.2-dithiol-hydrochlorid*⁶⁾ (8a) wurden mit 5 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Noch in der Wärme kristallisierte das Produkt zum Teil aus. Nach Abkühlen 0.27 g (76%) glänzende, farblose Kristalle des *Dithioliumchlorids* (9 · HCl); aus Eisessig Zers.-P. 210–218°.

IR (KBr): $\gamma\text{C}=\text{O}$ 1690/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NOS}_2\text{JCl}$ (271.8) Ber. C 48.61 H 3.71 Cl 13.05 N 5.15 S 23.59

Gef. C 48.57 H 3.65 Cl 12.95 N 5.29 S 23.85

0.27 g (1.00 mMol) 9 · HCl wurden mit 50 ccm dest. *Wasser* $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt: 0.16 g (68%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 124–126° (Äthanol/Wasser).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NOS}_2$ (235.3) Ber. C 56.05 H 3.85 N 5.95 Gef. C 55.78 H 3.79 N 5.96

UV (Eisessig): λ_{max} 356 m μ ($\epsilon = 15\,200$), 313 (12 300).

IR (KBr): 1575, 1530/cm.

3-[N-Methyl-acetamino]-5-phenyl-dithioliumjodid (10): 0.50 g (2.1 mMol) 9 wurden mit 5 ccm *Methyljodid* in 30 ccm *Butylacetat* 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten schieden sich 0.43 g (54%) gelbe, glänzende Kristalle ab, Schmp. 202–204° (*Acetonitril*).

IR (KBr): 1683, 1594/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NOS}_2\text{J}$ (377.3) Ber. C 38.20 H 3.21 J 33.64 N 3.72 S 17.00

Gef. C 38.24 H 3.22 J 33.95 N 3.54 S 16.85

3-Methylimino-5-phenyl-3H-1.2-dithiol (12): 0.20 g (0.53 mMol) 10 wurden mit 0.10 g (1.22 mMol) *Natriumacetat* in 30 ccm dest. *Wasser* 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, der dunkle amorphe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft: 60 mg (55%) blaßgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 149–151° (*Wasser*).

IR (KBr): 1536/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NS}_2$ (207.3) Ber. C 57.93 H 4.38 N 6.76 S 30.93

Gef. C 57.76 H 4.21 N 6.66 S 31.17

5-Substituierte 3-Amino-1.2-dithioliumchloride 8

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.048 Mol *1.2-Dithiolon-(3)-oxim* wurden mit 20.0 g (0.36 Mol) *Eisenpulver* in 300 ccm *Eisessig* 45 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde vom nicht umgesetzten Eisen abfiltriert, die klare Lösung mit etwa 400 ccm *Wasser* verdünnt, mit 5 ccm konz. *Salzsäure* versetzt und eingedampft. Falls ein Niederschlag entstand, wurde davon abgesaugt und das Filtrat i. Vak. weiter eingedampft. Der Rückstand wurde mit *Wasser* behandelt und aus absol. *Äthanol* unter Zusatz einiger Tropfen konz. *Salzsäure* umkristallisiert.

3-Amino-5-phenyl-1.2-dithioliumchlorid (8a): Ausb. 52%, Zers.-P. 200°.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{NS}_2\text{JCl}$ (229.8) Ber. C 47.05 H 3.51 N 6.09 Gef. C 47.07 H 3.85 N 6.10

UV (Äthanol): λ_{max} 308 m μ ($\epsilon = 16\,700$), Schulter 225 (9 000).

*) Die Schmp. sind nicht korrigiert.

3-Amino-5-[p-chlor-phenyl]-1.2-dithioliumchlorid (8b): Ausb. 84%, Zers.-P. 250—253°.

$C_9H_7ClNS_2]Cl$ (264.2) Ber. C 40.92 H 2.67 Cl 26.87 N 5.30 S 24.23
Gef. C 40.84 H 2.97 Cl 26.69 N 5.38 S 24.42

3-Amino-5-[p-tolyl]-1.2-dithioliumchlorid (8c): Ausb. 35%, Zers.-P. 251—253°.

$C_{10}H_{10}NS_2]Cl$ (243.8) Ber. C 49.27 H 4.13 Cl 14.54 N 5.75 S 26.35
Gef. C 49.57 H 4.16 Cl 14.40 N 5.79 S 26.43

3-Amino-4.5-trimethylen-1.2-dithioliumchlorid (8d)

a) *Umsetzung von 4.5-Trimethylen-3H-1.2-dithiol-thion-(3) mit Hydroxylamin:* 5.0 g (29 mMol) *Trimethylen-trithion* wurden mit 10.0 g (0.14 Mol) *Hydroxylaminhydrochlorid* und 10.0 g (0.12 Mol) *Natriumacetat* in 200 ccm absol. Äthanol 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde in Wasser gegossen und das ausgefallene Produkt mit Wasser gewaschen: 3.84 g (65%) gelbes Kristallpulver, Zers.-P. 184—187° (Äthanol).

UV (Dioxan): λ_{max} 301 m μ ($\epsilon = 8\ 250$), 225 (5300).

$C_6H_7NOS_3$ (205.3) Ber. C 35.10 H 3.44 N 6.82 S 46.86
Gef. C 35.43 H 3.37 N 6.85 S 47.04

b) *Reduktion:* Ausb. 36%, Zers.-P. 300°.

$C_6H_8NS_2]Cl$ (193.7) Ber. C 37.20 H 4.16 Cl 18.31 N 7.23 S 33.11
Gef. C 36.70 H 4.22 Cl 18.26 N 7.19 S 33.27

N-Substituierte 2-Amino-5-aryl-3-aza-6a-thia-thiophthene (13)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.8—3.3 mMol des *3-Amino-1.2-dithioliumchlorids 8* wurden mit einem Überschuß des entsprechenden *Isothiocyanats* 6—72 Stdn. in Toluol unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert, i. Vak. zur Trockne eingedampft, das Produkt mit Petroläther gewaschen und umkristallisiert.

2-Anilino-5-phenyl-3-aza-6a-thia-thiophthen (13a): Aus 0.35 g (1.50 mMol) **8a** und 0.5 ccm (3.7 mMol) *Phenylsenföl* in 100 ccm Toluol konnten nach 13 Stdn. 0.45 g (90%) tiefgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 169—171° (Isopropylalkohol) erhalten werden.

$C_{16}H_{12}N_2S_3$ (328.5) Ber. C 58.50 H 3.68 N 8.53 S 28.28
Gef. C 58.58 H 3.68 N 8.45 S 29.41

UV (Eisessig): λ_{max} 420 m μ ($\epsilon = 14\ 500$), 298 (30600), 261 (53200).

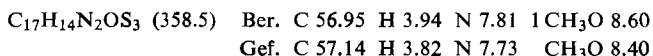
a) 0.10 g (0.30 mMol) **13a** wurden 2 Stdn. in 50 ccm gesätt. alkohol. *Kalilauge* unter Rückfluß erhitzt. Bei Zugabe von Wasser fiel die Ausgangssubstanz (Misch-Schmp.) quantitativ wieder aus.

b) 0.40 g (1.70 mMol) **9** wurden mit 5 ccm *Phenylsenföl* 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die klare rote Lösung mit Petroläther (50—80°) versetzt, wobei 0.10 g kristalline Substanz anfielen. Durch Einengen i. Vak. konnten weitere 0.28 g (insgesamt 68%) erhalten werden, Identifizierung mit **13a** durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

c) 1.0 g (3.0 mMol) **13a** wurden mit 5 ccm *Acetanhydrid* 45 Min. unter Rückfluß erhitzt, die schwarze Lösung in Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen und der braune Feststoff abgesaugt. Aus Äthanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle 0.47 g (66%) **9** (IR-Spektrum und Misch-Schmp.)

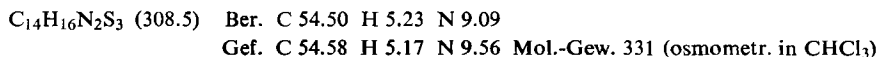
2-[p-Methoxy-anilino]-5-phenyl-3-aza-6a-thia-thiophthen (13b): 0.20 g (0.60 mMol) **13a** wurden 1 Stde. mit 1 ccm *p-Methoxy-phenylsenföl* auf 150—160° erhitzt. Beim Abkühlen

kamen gelbe Nadeln; auf Zugabe von Petroläther (50–80°) schied sich noch restliches Produkt aus: 0.21 g (96%) orangegelbe Nadeln, Schmp. 212–214° (Cyclohexan).



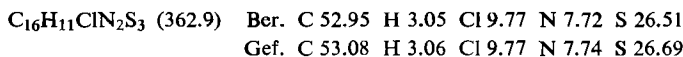
UV (Eisessig): λ_{max} 420 m μ ($\epsilon = 13\,150$), 298 (31\,200), 261 (46\,200).

2-tert.-Butylamino-5-phenyl-3-aza-6a-thia-thiophthen (**13c**): Aus 0.50 g (2.20 mMol) **8a** und 0.40 g (3.5 mMol) *tert.-Butylsenföl* in 200 ccm Toluol konnten nach 24 Stdn. 0.47 g (70%) gelbe Kristalle vom Schmp. 132–134° (Cyclohexan) isoliert werden.



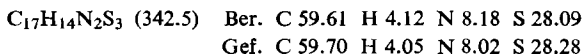
UV (Eisessig): λ_{max} 408 m μ ($\epsilon = 8\,750$), 292 (22\,600), 252 (39\,900).

2-Anilino-5-[p-chlor-phenyl]-3-aza-6a-thia-thiophthen (**13d**): Aus einem Ansatz von 0.30 g (1.10 mMol) **8b** und 0.5 ccm (3.7 mMol) *Phenylsenföl* in 50 ccm Toluol waren nach 13 Stdn. 0.26 g Produkt auskristallisiert; aus der Mutterlauge weitere 40 mg (insgesamt 74%) tiefgelbe Kristalle, Schmp. 229–232° (Toluol).



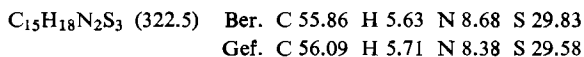
UV (Eisessig): λ_{max} 422 m μ ($\epsilon = 15\,000$), 303 (34\,300), 261 (50\,400).

2-Anilino-5-[p-tolyl]-3-aza-6a-thia-thiophthen (**13e**): Aus 0.80 g (3.30 mMol) **8c** und 1.2 ccm (9.0 mMol) *Phenylsenföl* nach 24 Stdn. 0.87 g (78%) eigelbe Kristalle, Schmp. 206–207° (Toluol).



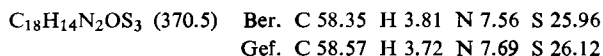
UV (Eisessig): λ_{max} 420 ($\epsilon = 16\,300$), 314 (29\,800), 260 (46\,300).

2-tert.-Butylamino-5-[p-tolyl]-3-aza-6a-thia-thiophthen (**13f**): Aus 0.20 g (0.82 mMol) **8c** und 0.2 g (1.7 mMol) *tert.-Butylsenföl* in 70 ccm Toluol nach 72 Stdn. 0.23 g (87%) gelbe Kristalle, Schmp. 149–150° (Cyclohexan).



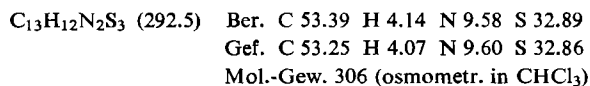
UV (Eisessig): λ_{max} 406 m μ ($\epsilon = 9\,250$), 304 (23\,100), 252 (48\,800).

2-Benzamino-5-[p-tolyl]-3-aza-6a-thia-thiophthen (**13g**): Aus 0.80 g (3.30 mMol) **8c** und 0.80 g (4.90 mMol) *Benzoylsenföl* in 200 ccm Toluol nach 6 Stdn. 1.05 g (86%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 192–194° (Benzol).



UV (Eisessig): λ_{max} 434 m μ ($\epsilon = 12\,200$), 337 (12\,800), 296 (34\,000), 250 (52\,200).

2-Anilino-4.5-trimethylen-3-aza-6a-thia-thiophthen (**13h**): Aus 0.15 g (0.80 mMol) **8d** und 0.3 ccm (2.2 mMol) *Phenylsenföl* in 50 ccm Toluol nach 12 Stdn. 0.20 g (88%) feine gelbe Nadeln, Schmp. 144–145° (Cyclohexan).



UV (Eisessig): λ_{max} 410 m μ ($\epsilon = 11\,100$), 342 (7\,800), 261 (37\,600).

3-Phenylcarbamoylimino-5-[p-tolyl]-3H-1,2-dithiol (14): 0.20 g (0.82 mMol) **8c** wurden mit 0.20 ccm (1.84 mMol) *Phenylisocyanat* in 50 ccm absol. Benzol 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, bis eine klare gelbe Lösung entstanden war. Beim Abkühlen und nach Einengen 0.23 g gelbe Nadeln; aus Toluol 0.20 g (75%) vom Schmp. 200–201°.

$C_{17}H_{14}N_2OS_2$ (326.4) Ber. C 62.55 H 4.33 N 8.58 S 19.64
Gef. C 62.82 H 4.34 N 8.61 S 19.42

UV (Eisessig): λ_{\max} 377 m μ ($\epsilon = 18150$), 315 (15200), 256 (16250).

IR (KBr): ν_{NH} 3420, $\nu_{C=O}$ 1623, $\nu_{C=N}$ 1600/cm.

Umwandlung von 14 in 13e: 0.15 g (0.46 mMol) **14** wurden mit 2 ccm *Phenylisothiocyant* $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 150° erhitzt. Beim Abkühlen der klaren roten Lösung schieden sich tiefgelbe Kristalle aus; nach dem Versetzen mit Petroläther (50–80°) wurde aus der Mutterlauge weiteres Produkt isoliert. Man wusch mit Petroläther aus, bis der Senfölgeruch verschwunden war: 130 mg (83%), Schmp. 206° (Toluol), nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit **13e** identisch.

II.

*Aroylisothiocyant nach der allgemeinen Vorschrift von Smith und Kan*¹³⁾

0.2 Mol *Säurechlorid* wurden mit 40 g (0.25 Mol) *Bleirhodanid* und 300 ccm absol. Benzol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das Produkt i. Hochvak. destilliert bzw. aus Cyclohexan umkristallisiert.

p-Chlor-benzoylisothiocyant: Ausb. 32 g (81%), Schmp. 42–43°.

C_8H_4ClNOS (197.7) Ber. C 48.61 H 2.04 N 7.08 S 16.22
Gef. C 49.07 H 2.09 N 7.10 S 16.04

N-[p-Chlor-benzoyl]-thiourethan: 0.50 g (2.50 mMol) *p-Chlor-benzoylisothiocyant* wurden in 10 ccm absol. *Äthanol* auf dem Dampfbad zur Trockne eingedampft: 0.59 g (94%) blaßgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 103–105° (Cyclohexan).

$C_{10}H_{10}ClNO_2S$ (243.7) Ber. C 49.28 H 4.13 N 5.75
Gef. C 49.26 H 4.10 N 5.62

p-Toluoylisothiocyant: Ausb. 30 g (85%), Sdp._{0.05} 106–109°.

C_9H_7NOS (177.2) Ber. C 60.99 H 3.98 N 7.90 Gef. C 61.16 H 4.06 N 8.05

N-[p-Toluoyl]-thiourethan: Wie oben beschrieben, aus 0.72 g (4.10 mMol) *p-Toluoylsenöl* und 10 ccm absol. *Äthanol*: 0.8 g (88%) blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 55–56° (Isopropylalkohol/Wasser).

p-Methoxy-benzoylisothiocyant: Ausb. 32 g (83%), Sdp._{0.001} 98–100°.

$C_9H_7NO_2S$ (193.2) Ber. C 55.94 H 3.66 N 7.25 Gef. C 56.20 H 3.69 N 7.17

N-[p-Methoxy-benzoyl]-thiourethan: Wie oben beschrieben, aus 1.0 g (5.2 mMol) *p-Methoxy-benzoylisothiocyant* und 10 ccm absol. *Äthanol*: 1.05 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 47–48° (*Äthanol*/Wasser).

$C_{11}H_{13}NO_3S$ (239.3) Ber. N 5.85 Gef. N 5.57

¹³⁾ P. A. S. Smith und R. O. Kan, J. org. Chemistry **29**, 2261 (1964).

5-Aryl-3H-1.2.4-dithiazol-thione-(3) (6a–d)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10.0 g *Aroylserföl* wurden mit 20.0 g *Phosphorpentasulfid* 1 Stde. in 500 ccm Xylol zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung dekantiert, zweimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft.

5-Phenyl-3H-1.2.4-dithiazol-thion-(3) (6a): Ausb. 10.65 g (82%), Schmp. 133–134° (Isopropylalkohol bzw. Cyclohexan).

$C_8H_5NS_3$ (211.3) Ber. C 45.47 H 2.39 N 6.62 S 45.52
Gef. C 45.55 H 2.44 N 6.32 S 45.61
Mol.-Gew. 221 (osmometr. in $CHCl_3$)

UV (Dioxan): λ_{max} 429 m μ ($\epsilon = 4500$), 316 (18900), 274 (14600).

IR (KBr): $\nu_C=N$ 1595, $\nu_C=S$ 1020/cm.

5-[p-Chlor-phenyl]-3H-1.2.4-dithiazol-thion-(3) (6b): Ausb. 10.5 g (84%), Schmp. 126 bis 128° (Isopropylalkohol).

$C_8H_4ClNS_3$ (245.8) Ber. C 39.10 H 1.64 Cl 14.42 N 5.70 S 39.13
Gef. C 39.11 H 1.63 Cl 14.26 N 5.76 S 39.01
Mol.-Gew. 257 (osmometr. in $CHCl_3$)

UV (Dioxan): λ_{max} 430 m μ ($\epsilon = 4200$), 322 (20500), 276 (14900), 228 (11800).

IR (KBr): $\nu_C=N$ 1590, $\nu_C=S$ 1024/cm.

5-[p-Tolyl]-3H-1.2.4-dithiazol-thion-(3) (6c): Ausb. 10.5 g (83%), Schmp. 126° (Isopropylalkohol).

$C_9H_7NS_3$ (225.4) Ber. C 47.97 H 3.13 N 6.21 S 42.69
Gef. C 47.79 H 3.29 N 5.93 S 42.51
Mol.-Gew. 223 (osmometr. in Benzol)

UV (Dioxan): λ_{max} 430 m μ ($\epsilon = 3500$), 329 (21100), 273 (12750).

IR (KBr): $\nu_C=N$ 1600, $\nu_C=S$ 1013/cm.

5-[p-Methoxy-phenyl]-3H-1.2.4-dithiazol-thion-(3) (6d): Ausb. 11.06 g (89%), Schmp. 143–145° (Isopropylalkohol).

$C_9H_7NOS_3$ (241.4) Ber. C 44.79 H 2.91 N 5.80 S 39.86
Gef. C 44.63 H 2.86 N 5.67 S 39.74

UV (Dioxan): λ_{max} 426 m μ ($\epsilon = 5550$), 350 (12750), 307 (13700), 276 (15000), 238 (9600).

IR (KBr): $\nu_C=N$ 1604, $\nu_C=S$ 1018/cm.

3-Methylmercapto-5-[p-tolyl]-1.2.4-dithiazoliumjodid (5a): 1.25 g (5.55 mMol) 6c in 30 ccm absol. Chloroform wurden mit 3 ccm *Methyljodid* 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurde abgesaugt und mit wenig THF gewaschen: 1.78 g (87%) tiefviolette, zersetzliche Nadeln vom Schmp. 111–113°.

3-Methylmercapto-5-[p-methoxy-phenyl]-1.2.4-dithiazoliumjodid (5b): 2.46 g (10.2 mMol) 6d in 30 ccm absol. Chloroform wurden mit 3 ccm *Methyljodid* bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 3 Stdn. wurde der Niederschlag abgesaugt und mit wenig absol. THF gewaschen, um ihn von hartnäckig anhaftendem Chloroform zu befreien: 3.80 g (97%) rotbraune Kristalle vom Schmp. 120°.

$C_{10}H_{10}NOS_3J$ (383.3) Ber. C 31.33 H 2.63 N 3.66 Gef. C 31.44 H 2.63 N 3.58

N-[p-Methoxy-benzoyl]-dithiocarbaminsäure-methylester: 0.30 g (0.80 mMol) 5b wurden in 10 ccm *Äthanol* und 1 ccm Wasser 15 Min. auf dem Dampfbad erwärmt, wobei eine klare,

schwach gelbe Lösung entstand. Beim Abkühlen fielen 0.16 g (84%) schwach gelbe, verfilzte Nadeln an, Schmp. 160–161° (Isopropylalkohol).

$C_{10}H_{11}NO_2S_2$ (241.3) Ber. C 49.77 H 4.59 N 5.80 S 26.57
Gef. C 49.97 H 4.78 N 5.64 S 26.74
Mol.-Gew. 252 (osmometr. in Benzol)

UV (Dioxan): λ_{\max} 308 m μ ($\epsilon = 15670$), 274 (17800).

IR (KBr): ν_{NH} 3230, $\nu_{C=O}$ 1675/cm.

5-Aryl-3H-1.2.4-dithiazolone-(3) (6e–g)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 500 mg **6a**, **c** bzw. **d** wurden in 150 ccm frisch über Kaliumpermanganat dest. Aceton solange mit einer stabilisierten acetonischen *Kaliumpermanganat*-Lösung versetzt, bis die Farbe des Oxydationsmittels gerade erhalten blieb. Das ausgeschiedene Mangandioxid wurde über eine Glasfritte abgetrennt, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.

5-Phenyl-3H-1.2.4-dithiazolon-(3) (6e): Ausb. 75 mg (16%), Schmp. 85–86°.

$C_8H_7NOS_2$ (195.3) Ber. C 49.20 H 2.58 N 7.17 S 32.84
Gef. C 49.45 H 2.51 N 7.07 S 32.77

UV (Dioxan): λ_{\max} 349 m μ ($\epsilon = 3200$), 275 (14300).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1670/cm. — Die intensive Bande im Gebiet 1010–1024/cm ($\nu_{C=S}$) fehlt.

Zu 48% wurde **6e** aus 500 mg **6a** mit 5.0 ccm 48proz. *Peressigsäure* in 80 ccm Aceton erhalten.

5-[p-Tolyl]-3H-1.2.4-dithiazolon-(3) (6f): Ausb. 210 mg (45%), Schmp. 99–101°.

$C_9H_7NOS_2$ (209.3) Ber. C 51.65 H 3.37 N 6.69 S 30.65
Gef. C 51.73 H 3.48 N 6.70 S 30.77

5-[p-Methoxy-phenyl]-3H-1.2.4-dithiazolon-(3) (6g): Ausb. 270 mg (58%), Schmp. 147°.

$C_9H_7NO_2S_2$ (225.3) Ber. C 47.98 H 3.13 N 6.22 S 28.47
Gef. C 47.78 H 3.13 N 6.17 S 28.60
Mol.-Gew. 239 (osmometr. in Benzol)

UV (Dioxan): λ_{\max} 333 m μ ($\epsilon = 10000$), 278 (12900), 223 (9100).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1700/cm. — Die intensive Bande um 1010–1025/cm ($\nu_{C=S}$) fehlt.

5-[p-Methoxy-phenyl]-3-[benzoyl-cyan-methylen]-3H-1.2.4-dithiazol (**17**): 3.83 g (10.0 mMol) **5b** wurden in 150 ccm absol. Dioxan suspendiert und mit 1.45 g (10.0 mMol) *ω-Cyanacetophenon* und 1.12 g (10.0 mMol) *1.4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan* 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 1.80 g (75%) farblose Kristalle abfiltriert; aus Acetonitril Zers.-P. 261°. Laut Analyse (ber. für $C_6H_{13}N_2J$) C 30.02 H 5.46 N 11.66, gef. C 30.35 H 5.50 N 11.93) handelt es sich um *1.4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan-hydrojodid*.

Die Dioxanlösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Äthanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: 1.62 g (46%) feine tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 222°.

$C_{18}H_{12}N_2O_2S_2$ (352.4) Ber. C 61.33 H 3.44 N 7.95 S 18.20
Gef. C 60.96 H 3.39 N 7.93 S 18.42

UV (Dioxan): λ_{\max} 432 m μ ($\epsilon = 13600$), 352 (10000), 307 (16600), 253 (11900), 224 (20400).

IR (KBr): $\nu_{C \equiv N}$ 2225, $\nu_{C=O}$ 1603/cm.

5-[p-Methoxyphenyl]-3-[p-toluoyl-cyan-methylen]-3H-1.2.4-dithiazol (**17**, *p*-H₃C–C₆H₄ statt C₆H₅): 1.90 g (5.00 mMol) **5b** wurden in 100 ccm absol. THF suspendiert und mit 0.80 g (5.00 mMol) *p*-Toluylacetonnitril und 0.56 g (5.00 mMol) *1.4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan* 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde vom geringfügigen Niederschlag

abfiltriert, die THF-Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Äthanol gewaschen. Die so erhaltenen Kristalle wurden mit Äthanol ausgekocht, wobei gelbe Kristalle zurückblieben: aus Eisessig 50 mg (2.7%) vom Schmp. 270°.

$C_{19}H_{14}N_2O_2S_2$ (366.5) Ber. C 62.27 H 3.86 N 7.64 S 17.50
Gef. C 62.37 H 3.98 N 7.59 S 17.51

Aus der äthanol. Mutterlauge wurden 100 mg (8.2%) *N*-[*p*-Methoxy-benzoyl]-dithiocarbaminsäure-methylester isoliert (Identifizierung durch IR-Spektrum und Misch-Schmp., vgl. oben).

3.5-Di-*p*-tolyl-1.2.4-thiadiazol: 1.83 g (5.00 mMol) **5a** wurden mit 0.73 g (5.00 mMol) *ω*-Cyan-acetophenon und 0.40 g (5.00 mMol) Pyridin in 100 ccm absol. THF 36 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, anschließend filtriert und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in Chloroform an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I) chromatographiert. Eine schwach gelbe Zone wurde eluiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Isopropylalkohol 0.15 g (22%) fast farblose kurze Nadeln vom Schmp. 131° (Lit.¹²): 129°.

$C_{16}H_{14}N_2S$ (266.4) Ber. N 10.52 Gef. N 10.42

5-Phenyl-2-[*p*-methoxy-phenyl]-4-cyan-3-aza-6a-thia-thiophthen (18): 1.00 g (2.80 mMol) **17** wurden mit 2.00 g P_4S_{10} in 150 ccm Xylol 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde dekantiert und die Xylol-Lösung zweimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Calciumchlorid wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Aus Eisessig 0.40 g (39%) stark verfilzte rötliche Nadeln vom Schmp. 222–223°.

$C_{18}H_{12}N_2OS_3$ (368.5) Ber. C 58.67 H 3.29 N 7.60 S 26.10
Gef. C 58.85 H 3.45 N 7.56 S 25.94
Mol.-Gew. 382 (osmometr. in $CHCl_3$)

UV (Dioxan): λ_{max} 460 m μ ($\epsilon = 9050$), 370 (9550), 305 (19000), 282 (24000), 252 (38000)

3-Aryl-5H-1.4.2-dithiazol-thione-(5) (19a, b)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 10.0 mMol Thioamid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 1.00 ccm (11.7 mMol) Thiophosgen hinzugefügt und 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde vom gebildeten Niederschlag (wahrscheinlich hochmolekular) abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Chloroform an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I) chromatographiert (Eluierungsmittel Chloroform mit 5% THF).

3-Phenyl-5H-1.4.2-dithiazol-thion-(5) (19a): Ausb. 310 mg (14%), Schmp. 116° (Cyclohexan).

$C_8H_5NS_3$ (211.3) Ber. C 45.47 H 2.39 N 6.62 S 45.52
Gef. C 45.53 H 2.50 N 6.23 S 45.31
Mol.-Gew. 216 (osmometr. in Benzol)

UV (Dioxan): λ_{max} 353 m μ ($\epsilon = 15450$), 257 (18800).

IR (KBr): $\nu_{C=S}$ 1065/cm (sehr intensiv).

3-[*p*-Methoxy-phenyl]-5H-1.4.2-dithiazol-thion-(5) (19b): Ausb. 230 mg (9%), Schmp. 110–112° (Isopropylalkohol).

$C_9H_7NOS_3$ (241.4) Ber. C 44.79 H 2.91 N 5.80 S 39.86
Gef. C 44.59 H 2.81 N 6.08 S 39.71

UV (Dioxan): λ_{max} 366 m μ ($\epsilon = 17300$), 276 (18600).

IR (KBr): $\nu_{C=N}$ 1605, $\nu_{C=S}$ 1068/cm (intensiv).

Umsetzung von *p*-Nitro-thiobenzamid mit Thiophosgen: Die Umsetzung, wie oben, lieferte lediglich *p*-Nitro-benzonitril in 92proz. Ausb.

3-Phenyl-5*H*-1.4.2-dithiazolon-(5) (19c): Ausb. 310 mg (67%), Schmp. 69–71°.

$C_8H_5NOS_2$ (195.3) Ber. C 49.20 H 2.58 N 7.17 S 32.84
Gef. C 49.31 H 2.75 N 7.17 S 32.63
Mol.-Gew. 192 (osmometr. in Benzol)

UV (Dioxan): λ_{max} 290 m μ ($\epsilon = 9100$), 244 (9100).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1660/cm. — Die intensive Bande bei 1065/cm ($\nu_{C=S}$) fehlt.

3-[*p*-Methoxy-phenyl]-5*H*-1.4.2-dithiazolon-(5) (19d): Ausb. 350 mg (75%), Schmp. 88 bis 89°.

$C_9H_7NO_2S_2$ (225.3) Ber. C 47.98 H 3.13 N 6.22 S 28.47
Gef. C 47.90 H 3.11 N 6.30 S 28.61

UV (Dioxan): λ_{max} 363 m μ ($\epsilon = 3100$), 299 (15000).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1680/cm. — Die intensive Bande bei 1068/cm ($\nu_{C=S}$) fehlt.

3.5-Diphenyl-1.2.4-thiadiazol: 0.20 g (0.95 mMol) **19a** wurden in 30 ccm Eisessig mit 3 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid auf dem Dampfbad $\frac{1}{4}$ Stde. erwärmt. Die nunmehr farblose Lösung wurde in 50 ccm Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt: Aus Äthanol/Wasser 10 mg (9%) farbloses Produkt vom Schmp. 86–87°, welches durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit authent. Material¹⁴⁾ identifiziert wurde.

4-Phenyl-2*H*-1.3-dithiolon-(2) wurde als UV-spektroskopisches Vergleichsmaterial benötigt: 0.06 g (0.30 mMol) 4-Phenyl-isotrithion¹⁵⁾ wurden in wenig Chloroform zu einer Lösung von 600 mg Quecksilberacetat in 30 ccm Eisessig gefügt und über Nacht stehengelassen. Anschließend wurde mit Wasser versetzt, die Chloroform-Schicht abgetrennt, die wäbr. Phase insgesamt sechsmal mit Chloroform ausgezogen und der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: 30 mg (55%) farblose Kristalle vom Schmp. 93–95°.

$C_9H_6OS_2$ (194.3) Ber. C 55.64 H 3.11 S 33.01 Gef. C 55.72 H 3.24 S 32.64

UV (Dioxan): λ_{max} 284 m μ ($\epsilon = 9300$), 222 (12300).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1660/cm.

¹⁴⁾ A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **2**, 646 (1869).

¹⁵⁾ D. Leaver, W. A. H. Robertson und D. M. McKimmon, J. chem. Soc. [London] **1962**, 5104.