

Hans Behringer, Diana Bender, Jörg Falkenberg und Rudolf Wiedenmann

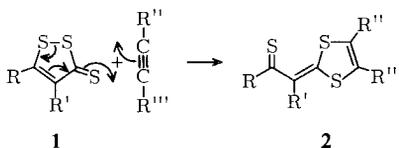
## Cycloadditionen aktiver Acetylene an 1.2-Dithiol-thione-(3) und ihre 4-Aza-Analogen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

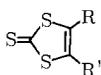
(Eingegangen am 2. August 1967)

1.2-Dithiol-thione-(3) (**1**) und ihre 4-Aza-Analogen (**5**) liefern unter Sprengung ihrer Disulfidbindung mit aktiven Acetylenen im Sinne einer 1.3-dipolaren Cycloaddition Verbindungen mit 1.3-Dithiol-Ring des Typs **2**, **9** bzw. **6**.—Bei der Anlagerung von *p*-Methoxy-phenylacetylen und Tolan an 5-Phenyl-1.2-dithiol-thion-(3) (**1a**) entstehen die zu den entsprechenden Heterocyclen der Struktur **2** isomeren 6a-Thia-thiophthene **4**. — „Isoperthiocyansäure“ (**13**) und „Phenylthiuret“ (**16**) reagieren mit 2 Mol Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu Verbindungen der vermuteten Konstitution **14** bzw. **17**.

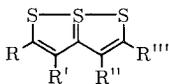
In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> berichteten wir über die Cycloaddition aktiver Acetylene an 5-substituierte 1.2-Dithiol-thione-(3) (1.2-Trithione) **1**, welche zu 2-[2-Thioxo-alkyliden]-1.3-dithiolen (**2**), Derivaten von 1.3-Trithionen **3** und gleichzeitig Isomeren der 6a-Thia-thiophthene **4**, führt. Wenn R'' und R''' verschieden sind,



ist mit dem Auftreten von Stellungsisomeren zu rechnen. Hinweise dafür fanden wir, wie auch *Easton* und *Leaver*<sup>2)</sup>, die sich mit dieser Reaktion ebenfalls beschäftigt haben, mehrfach.



**3**



**4**

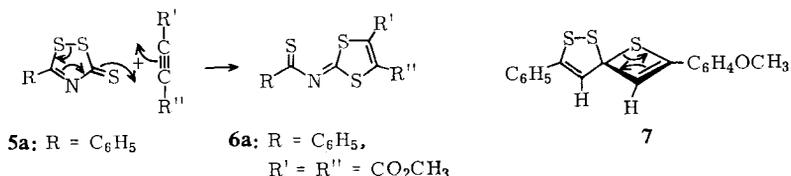
	R	R'	R''	R'''
<b>4a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

In Tab. 1 werden neue Beispiele für diesen Spezialfall einer 1.3-dipolaren Cycloaddition unter Ringöffnung des Ausgangsheterocyclus aufgeführt. In der Versuchsbeschreibung dazu bringen wir auch die zu l.c.<sup>1)</sup> gehörigen experimentellen Belege. Vorausgeschickt seien neue Beobachtungen über eine andersartige Anlagerungsrichtung.

<sup>1)</sup> H. Behringer und R. Wiedenmann, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 3705.

<sup>2)</sup> D. B. Easton und D. Leaver, *Chem. Communications* **1965**, 585.

Inzwischen wurde auch die Additionsbereitschaft der 1,2,4-Dithiazol-thione-(3) (4-Aza-trithione) für Acetylene am Beispiel des 5-Phenyl-Derivats (**5a**) aufgefunden<sup>3)</sup>. Das Addukt mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester formulierten wir, analog den Verbindungen des Typs **2**, nach **6a**. Die Gültigkeit der letzteren Reaktion prüften



wir an einer Anzahl weiterer Beispiele (Tab. 2) (Abschnitt II). Einige Bemerkungen über eine Reaktion von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit Isoperthiocyan-säure und Phenylthiuret schließen sich an.

### I.

Das aus *p*-Methoxy-phenylacetylen und 5-Phenyl-1,2-dithiol-thion-(3) (**1a**) erhaltene Produkt hat nicht die seinerzeit<sup>1)</sup> angenommene Konstitution eines 1,3-Dithiol-Derivats gemäß **2**. Die Extinktion der UV-Bande bei 261 nm ( $\epsilon = 51300$ )<sup>1)</sup> ist zu hoch, die der Absorption bei 512 nm ( $\epsilon = 15400$ )<sup>4)</sup> zu niedrig. Nach unseren jetzigen Erfahrungen kennzeichnet der Kurvenhabitus ein 6a-Thia-thiophthen. Die IR-spektrale Übereinstimmung mit einem authent. Präparat<sup>5)</sup> zeigt, daß das in siedendem Xylol zu 48% erhaltene Addukt das 2-Phenyl-5-[*p*-methoxy-phenyl]-6a-thia-thiophthen (**4a**) ist. Möglicherweise tritt **7** als Zwischenstufe auf<sup>6)</sup>. Ob daneben noch ein 1,3-Dithiol-Derivat **2** entsteht, bedarf noch der Prüfung.

Entgegen unserer früheren Feststellung ist es jetzt auch beim Ersatz des Lösungsmittels Xylol durch siedendes Dimethylformamid gelungen, ein Addukt aus **1a** und Tolan zu erhalten. Wegen der hohen Extinktion der Bande bei 252 nm ( $\epsilon = 55200$ ) und der relativ niedrigen der 500 nm-Bande ( $\epsilon = 14900$ ) nehmen wir an, daß es sich um das 2,3,5-Triphenyl-thiathiophthen **4b** handelt und auch hier nicht um das isomere 1,3-Dithiol-Derivat **2**. Läge letzteres vor, so wäre seine Entstehung, die offenbar durch den Übergang zum polaren Lösungsmittel ermöglicht wird, auf dem Weg einer 1,3-dipolaren Cycloaddition nicht verständlich. Für 1,3-dipolare Additionen ist ja gerade eine geringe Solvensabhängigkeit charakteristisch<sup>7)</sup>.

Alle andern bisher von uns aufgefundenen Additionsprodukte von 1,2-Dithiolthionen-(3) und Acetylenen liegen, nach den UV-Spektren beurteilt, ausschließlich als 1,3-Dithiol-Derivate **2** vor (Tab. 1).

<sup>3)</sup> H. Behringer und D. Deichmann, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1013.

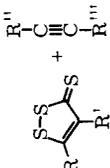
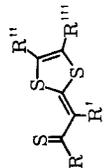
<sup>4)</sup> Vgl. hierzu in l.c.<sup>1)</sup>, Figur 1, die Absorptionskurven der Verbindungen IV (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder umgekehrt, R<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und IX (R<sub>1</sub> = R<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = CN).

<sup>5)</sup> M. Staras und N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France **1967**, 2082. Wir danken Herrn Prof. Dr. N. Lozac'h für die freundliche Überlassung von IR-Spektren.

<sup>6)</sup> In einer Kurzmitteilung in Bull. Soc. chim. France **1967**, 1851, beschrieben A. Grandin und J. Vialle in allgemeiner Form die gleichzeitige Entstehung auch von 5-Aryl-3-aza-6a-thia-thiophthenen und entsprechender Aryl-Verbindungen des Typs **6**.

<sup>7)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 742 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 633 (1963).

Tab. 1. Addukte 2 aus 1,2-Dithiol-thionen-(3) (1) und aktiven Acetylenen

				R'' und R''' <sup>a)</sup>	Schmp.	Ausb. %
<b>1a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	H <sup>b)</sup>	134-136°	56
<b>b</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	H	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	CO <sub>2</sub> H	191-196° (Zers.)	90
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	148-150°	40
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	H	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	155° (Zers.)	82
<b>e</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H <sup>e)</sup>	136-137°	13,5
<b>f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H(CO <sub>2</sub> H) <sup>d)</sup>	186-190° (Zers.)	91
<b>g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CONH <sub>2</sub>	242° (Zers.)	81
<b>h</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	123-125°	75
<b>i</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CO <sub>2</sub> H)H <sup>e)</sup>	199-202°	84
<b>j</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	166-167°	79
<b>k</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	147-149°	73
<b>l</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	104-105°	72
<b>m</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	152-153°	82
<b>n</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	105°	84
<b>o</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	162-164°	75
<b>p</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	171-172°	92
<b>q</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	207° (Zers.)	84
<b>r</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	201-202°	42
<b>s</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	209-211°	39
<b>t</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	168-170°	52
<b>u</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	182-183°	58

a) Falls R'' ≠ R''', sind sie wegen der Möglichkeit der Stellungsisomerie vertauschbar.

b) Aus der Säure 2b durch Decarboxylierung.

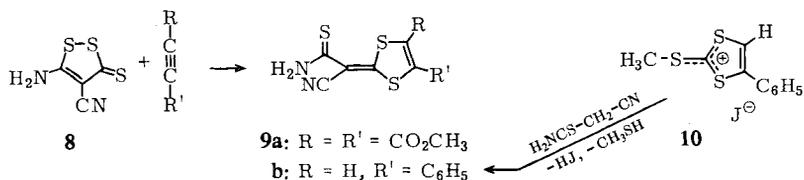
c) Aus der Säure 2f durch Decarboxylierung.

d) Propiolsäure und das Monokaliumsalz der Acetylendicarbonsäure können verwendet werden.

e) Identisch mit dem Addukt aus 5-Phenyl-1,2-dithiol-thion-(3) (1a) und Phenylacetylen.

Die Beispiele **2a–d** und **2k** zeigen, daß auch 4.5-disubstituierte 1.2-Dithiolthione-(3) die Anlagerungsreaktion geben. Die in 4.5-Stellung nicht substituierte Verbindung **2a** wurde aus 4.5-Trimethylen-trithion **1b** und Propiolsäure erhalten, wobei die zuerst isolierte Carbonsäure **2b** bei 195° pyrolysiert wurde. In gleicher Weise entstand aus 5-Phenyl-1.2-dithiol-thion-(3) (**1a**) und Propiolsäure in Benzol eine Carbonsäure, die sich bei 190° zu **2e** decarboxylieren ließ. Ferner wurde aus **1a** und Phenylpropionsäure in siedendem Toluol unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung ein Trisulfid erhalten, das sich als identisch mit dem Addukt **2r** aus **1a** und Phenylacetylen erwies. Als Zwischenprodukt entsteht nachweislich eine entsprechende 1.3-Dithiolcarbonsäure **2i**.

Ausschließlich in Dimethylformamid als Reaktionsmedium ließ sich die Anlagerung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. Phenylacetylen an 5-Amino-4-cyan-1.2-dithiol-thion-(3)<sup>8)</sup> (**8**) erreichen. Die 1.3-Dithiol-Struktur **9b** des Addukts aus Phenylacetylen und **8** wurde durch eine unabhängige Synthese aus Cyanthioacetamid und 2-Methylmercapto-4-phenyl-1.3-dithioliumjodid (**10**) gesichert:



Da im NMR-Spektrum von **9b** das Signal des kernständigen Wasserstoffs als Dublett (mit fast gleicher Intensität der Peaks) erscheint, liegt ein Gemisch von *cis/trans*-Isomeren vor.

Wie *Easton und Leaver*<sup>2)</sup> konstatierten auch wir das Entstehen von 2-Thiobenzoylmethylen-1.3-benzodithiol (0.5%) aus **1a** und Dehydrobenzol, wenn die Thermolyse von Benzoldiazonium-*o*-carboxylat in Methylenchlorid in Gegenwart von **1a** vorgenommen wurde.

## II.

In Tab. 2 sind die bisher von uns aus 5-Aryl-1.2.4-dithiazol-thionen-(3) **5** und aktiven Acetylenen dargestellten 2-Thioaroylimino-1.3-dithiole **6** aufgeführt. Im Vergleich mit den 1.2-Dithiol-thionen-(3) **1** scheinen die 4-Aza-Analogen etwas additionsfreudiger zu sein.

Auf dem Umweg über das Addukt aus Propiolsäure und **5a** ließ sich durch anschließende Decarboxylierung bei 175° auch das entsprechende in 4.5-Stellung unsubstituierte Derivat **6c** herstellen.

In Abbild. 1 werden die UV-Spektren zweier Addukte **6** mit dem eines N-freien Analogons (**2m**) verglichen. Eine Gegenüberstellung der UV-Spektren von **6e** und **6h** und der zugehörigen Oxodisulfide **11b,a** zeigt, daß beim Ersatz von O gegen S (ebenso wie bei den entsprechenden C-Analogen) eine beträchtliche bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande unter Extinktionsabfall erfolgt (vgl. Abbild. 2).

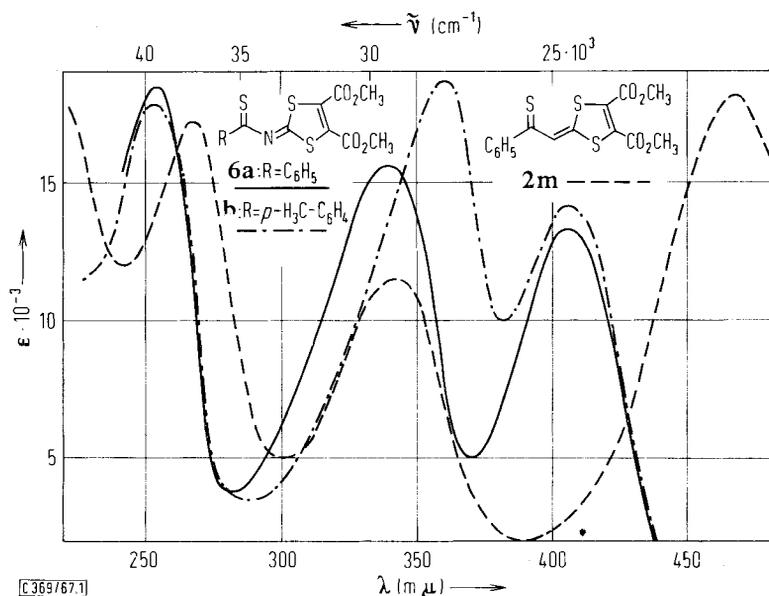
<sup>8)</sup> K. *Gewald*, J. prakt. Chem. **31**, 214 (1966).

Tab. 2. Acetylen-Addukte **6** aus 5-Aryl-1.2.4-dithiazol-thionen-(3) **5** und aktiven Acetylenen

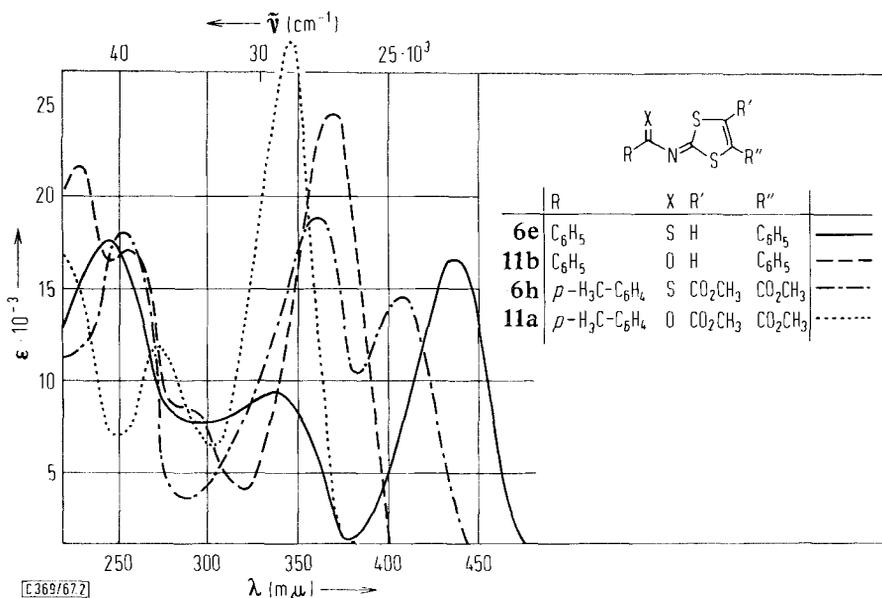
	R	R	R' und R'' (+)	Schmp.	% Ausb.
<b>5a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>6a</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	162-163°	96
<b>b</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>b</b>	H CO <sub>2</sub> H	211-212°	91
<b>c</b>	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>c</b>	H H <sup>++</sup> )	83-84°	60
<b>d</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>d</b>	H CHO	193-194°	93
		<b>e</b>	H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	130°	85
		<b>f</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	125-126°	91
		<b>g</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> H CHO	178-180°	94
		<b>h</b>	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	122°	98
		<b>i</b>	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> H CHO	202-203°	92
		<b>j</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	77-78°	95
		<b>k</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> H CHO	122-124°	89

+)) Falls R' ≠ R'', sind R' und R'' wegen der Möglichkeit der Stellungsisomerie vertauschbar.

++) Durch Decarboxylierung von **6b**.

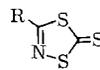
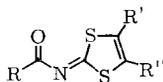


Abbild. 1. UV-Spektren von 2-Thiobenzoylimino- (**6a**) und 2-*p*-Thioltoluoylimino-4.5-bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiol (**6h**) sowie von 2-[2-Thioxo-2-phenyl-äthyliden]-4.5-bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiol (**2m**) in Dioxan



Abbild. 2. UV-Spektren von 2-Thiobenzoylimino-4-phenyl-(**6e**), 2-Benzoylimino-4-phenyl-(**11b**), 2-*p*-Thiotoluoylimino-4.5-bis-methoxycarbonyl-(**6h**) und 2-*p*-Toluoylimino-4.5-bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiol (**11a**) in Dioxan

	R	R'	R''
<b>11a</b>	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



**12a:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

3-Phenyl-1.4.2-dithiazol-thion-(5) (**12a**)<sup>10</sup> reagiert nicht mit überschüssigem siedendem Acetylendicarbonsäure-dimethylester, ebensowenig wie die C-Analogen **3**; man erhält sie unverändert zurück. Deshalb lassen sich die Acetylen-Additionsreaktionen als chemisches Argument für die Struktur der Verbindungen **5** bzw. **12** werten und zur Unterscheidung der 1.2-Dithiol-Systeme von den entsprechenden 1.3-Systemen heranziehen<sup>11</sup>).

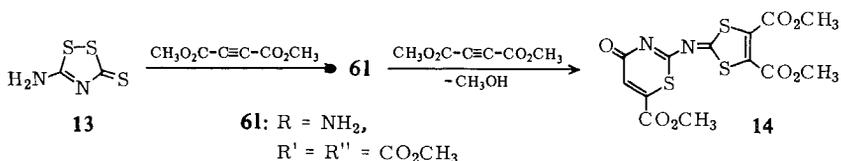
5-Amino-1.2.4-dithiazol-thion-(3) („Isoperthiocyansäure“) <sup>12</sup> (**13**) reagiert ebenfalls mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, wenn auch in komplizierterer Weise. Setzt man **13** mit dem überschüssigen Ester ohne Lösungsmittel bei 150° um, so reagieren 2 Mol davon: Ein Mol Ester wird offenbar lediglich addiert, während mit der Aufnahme des zweiten Mols eine Eliminierung von Methanol verbunden ist, wie man aus der Zusammensetzung des Reaktionsprodukts schließen muß. Es liegt nahe, primär die Bildung eines Thioharnstoffs **6** (R = NH<sub>2</sub>, R' = R'' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) anzu-

<sup>10</sup> H. Behringer und D. Deichmann, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1013.

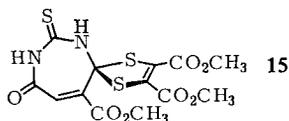
<sup>11</sup> In einer Zuschrift an das Bull. Soc. chim. France **1967**, 2239, bestätigen D. Noël und J. Vialle ohne Angabe konkreter Beispiele die von uns zuerst beobachteten Additionsreaktionen. Ferner formulierten sie in allgemeiner Form eine Umsetzung der 3-Aryl-1.4.2-dithiol-thione (**12**) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, wobei unter Abspaltung von Arylcyanid 4.5-Bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiol-thione-(2) resultieren.

<sup>12</sup> H. J. Emeléus, A. Haas und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3165.

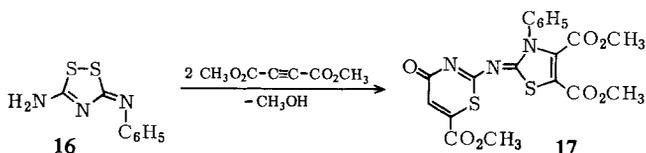
nehmen, der sich dann (formal in der Iminothiol-Form) an die Dreifachbindung des zweiten Mols Acetylenester addiert, gefolgt von einem Ringschluß unter Mitwirkung der einen Methoxycarbonylgruppe des Esters zu **14**.



Die Bildung von 2:1-Addukten aus aktiven Acetylenen und 1,2-Dithiol-thionen-(3) kann als 1.4-Addition des zweiten Mols Acetylenester an das exocyclische S=C-C≡-System der Mono-Addukte **2** betrachtet werden<sup>2)</sup>. Ein analoger Ablauf über den Thioharnstoff **6** (R = NH<sub>2</sub>, R' = R'' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) mit darauffolgender Acylierung der Thioamidgruppe ist wenig wahrscheinlich, da das IR-Spektrum keinen Anhalt für eine Spiro-Siebenring-Struktur **15** gibt.



Mit 3-Amino-5-phenylimino-1.2.4-dithiazol („Phenylthiuret“) (**16**), dem 3-Phenyl-imino-Isologen von **13**, und Acetylendicarbonsäure-dimethylester beobachteten wir einen gleichartigen Reaktionsverlauf. Für das Reaktionsprodukt vermuten wir eine zu **14** analoge Struktur **17**. Wenn dies zutrifft, würde das primäre 1:1-Addukt seine Entstehung einer formalen Cycloaddition an ein 3-Imino-1.2-dithiol-System verdanken.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Förderung dieses Arbeitsprogramms zu Dank verbunden. Herrn *H. Huber* und Fräulein *H. Görting* danken wir für die Aufnahme der UV-Spektren, Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* für die Ausführung eines Teils der Analysen.

Beschreibung der Versuche<sup>13)</sup>

## I.

*2-Phenyl-5-[p-methoxy-phenyl]-6a-thia-thiophthen (4a)*: 2.1 g (10 mMol) *5-Phenyl-1.2-dithiol-thion-(3) (1a)* und 1.98 g (15 mMol) *p-Methoxy-phenylacetylen* wurden in 35 ccm absol. Xylol 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht und über Nacht stehengelassen. Das abgeschiedene schwarze, grünschillernde Kristallpulver wurde mit viel Methanol gewaschen, getrocknet und in absol. Chloroform an neutralem „Aluminiumoxid Woelm“ (Akt.-Stufe I) chromatographiert. Eine rasch wandernde, tiefrote Zone wurde mit Chloroform/Methanol (97 : 3 v/v) eluiert: 1.65 g (48 %); aus Butylacetat feuerrot glänzende Nadeln vom Schmp. 184–186° (Lit.<sup>5)</sup>; 186°).

$C_{18}H_{14}OS_3$  (342.5) Ber. C 63.12 H 4.12 S 28.08 Gef. C 63.38 H 3.95 S 27.54

IR (KBr): Übereinstimmend mit dem von authent. **4a**<sup>5)</sup>.

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 512 (15400), 358 (11700), 317 (19800), 261 nm (51300).

*2.3.5-Triphenyl-6a-thia-thiophthen (4b)*: 2.1 g (10 mMol) **1a** und 1.78 g (10 mMol) *Tolan* wurden in 60 ccm Dimethylformamid (DMF) 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wurde i. Vak. auf 20 ccm eingengt, die Lösung in Wasser gegossen, das sich dabei abscheidende rote Öl in Äther aufgenommen, die Lösung intensiv mit Wasser gewaschen und der Rückstand der Ätherphase in Chloroform an Aluminiumoxid (Woelm neutral, Akt.-Stufe I) zweimal chromatographiert. Die jeweils mit Chloroform eluierte rotviolette Hauptzone gab aus Eisessig 1.6 g (41 %) rotviolette, stark glänzende Nadeln vom Schmp. 185–186°<sup>14)</sup>.

$C_{23}H_{16}S_3$  (388.6) Ber. C 71.09 H 4.15 S 24.76 Gef. C 71.41 H 4.18 S 25.09

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 251.5 (55200), ausgeprägte Schulter bei 286 (32200), Schulter bei 330 (13200), 500 nm (14900).

*2-[2-Thioxo-cyclopentyliden]-1.3-dithiol (2a)*

a) *2-[2-Thioxo-cyclopentyliden]-1.3-dithiol-carbonsäure-(5) (2b)*: 3.44 g (20.0 mMol) *4.5-Trimethylen-1.2-dithiol-thion-(3) (1b)* wurden in 60 ccm Benzol bei 60° gelöst und dazu 1.40 g (20.0 mMol) *Propiolsäure* in 10 ccm Benzol getropft. Unter alsbaldiger Dunkelfärbung schied sich nach einiger Zeit ein braunes Pulver ab, dessen Menge sich nach dem Abkühlen vermehrte. Nach Waschen mit Benzol 4.6 g (>90%), Zers.-P. 191–196°.

b) 1.0 g **2b** wurden mit etwa dem gleichen Volumen Sand vermischt und im Sublimierfinger auf 195° im Ölbad erhitzt. Erst kurz vor Erreichen der Zers.-Temp. wurde vom Wasserstrahlvak. auf Hoch.-Vak. umgeschaltet, um die Sublimation der unveränderten Säure zu verhindern. Nach 1 Stde. waren 450 mg (56 %) purpurrotes Sublimat entstanden. Aus Cyclohexan rote, verfilzte Nadeln, Schmp. 134–136°.

$C_8H_8S_3$  (200.3) Ber. C 47.96 H 4.02 S 48.01 Gef. C 48.02 H 3.92 S 47.79

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.90  $\tau$  (relat. Int. 2) (aromat. H), zwei Quadrupletts bei 7.00 (4) und 7.78  $\tau$  (2) (beide  $J = 7$  Hz) (Cyclopentanprotonen).

*4-Phenyl-2-[2-thioxo-cyclopentyliden]-5-äthoxycarbonyl-1.3-dithiol (2c)*: 1.74 g (10.0 mMol) **1b** wurden mit 5 ccm *Phenylpropiolsäure-äthylester* übergossen und unter gelegentlichem Umschwenken etwa 1 Stde. auf 130° erhitzt. Das tiefrote Gemisch wurde nach Erkalten mit 20 ccm Ligroin durchgerieben, wobei Kristallisation erfolgte. Das noch ölige Anteile

<sup>13)</sup> Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

<sup>14)</sup> E. Klingsberg, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3244 (1963), beschreibt 2.3.4-Triphenyl-6a-thia-thiophthen vom Schmp. 178–180°.

enthaltende Produkt gab aus Essigester mit Aktivkohle 1.40 g (40%) dunkelrote, grünlich schimmernde Nadeln, Schmp. 148–150°.

$C_{17}H_{16}O_2S_3$  (348.5) Ber. C 58.58 H 4.63 S 27.58 Gef. C 58.77 H 4.80 S 27.63

4-Phenyl-2-[2-thioxo-cyclopentyliden]-5-benzoyl-1.3-dithiol (**2d**): 1.74 g (10.0 mMol) **1b** und 2.06 g (10.0 mMol) Phenyl-benzoyl-acetylen wurden in 10 ccm Toluol 150 Min. zum Sieden erhitzt, wobei die Lösung tiefrotbraun wurde. Sie wurde auf die Hälfte eingengt und mit 10 ccm kaltem Methanol versetzt. Den nach 1 Stde. ausgeschiedenen Kristallbrei löste man nach Waschen mit gekühltem Methanol aus n-Butylacetat um: 3.1 g (82%) dunkelbraune Blättchen, Zers.-P. 155°.

$C_{21}H_{16}OS_3$  (380.5) Ber. C 66.28 H 4.23 S 25.28 Gef. C 66.01 H 4.28 S 25.42

2-[2-Thioxo-2-phenyl-äthyliden]-1.3-dithiol (**2e**)

a) 2-[2-Thioxo-2-phenyl-äthyliden]-5-carboxy-1.3-dithiol: 10.5 g (50.0 mMol) fein gemahlene **1a** und 7.6 g käufliche Acetylendicarbonsäure, Monokaliumsalz, wurden mit 40 ccm Eisessig übergossen und unter kräftigem Rühren langsam auf 78° erwärmt. Unter CO<sub>2</sub>-Entbindung wurde die Lösung rasch tiefbraun. Nach 10 Min. fielen die grünen Nadeln des Kaliumsalzes der 1.3-Dithiol-monocarbonsäure aus. Aus Methanol/Wasser (6:1) 12.1 g (76%) braune, grünstichige Kristalle, Zers.-P. 263°.

10 g des Salzes wurden mit 50 ccm halbkonz. Salzsäure 1/2 Stde. kräftig gerührt. Die rohe, braune schleimige Säure wurde mit Wasser gewaschen und auf Ton über konz. Schwefelsäure/Ätzkali getrocknet: 8.1–9.6 g (61–73%), aus Aceton ockerfarbened, kristallines Pulver, Zers.-P. 186–190°.

$C_{12}H_8O_2S_3$  (280.4) Ber. C 51.40 H 2.88 S 34.31 Gef. C 51.23 H 2.73 S 34.14

IR (KBr): Breite Bande bei 3000, νCO 1660/cm.

b) Decarboxylierung: 1.60 g der Säure wurden bis zum Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entwicklung auf 190° erhitzt (ca. 10 Min.) und der zurückbleibende Teer mit heißem Essigester ausgekocht, bis der Extrakt nicht mehr rot gefärbt war. Nach Behandeln mit Aktivkohle, Einengen und Wiederholen der Aktivkohle-Behandlung dampfte man ein und kristallisierte den rotbraunen Rückstand aus Petroläther (80–100°) um: 0.17 g (13.5%) **2e** in hellroten Blättchen, Schmp. 136–137°. Die Reinigung der Verbindung kann auch durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Woelm) in Chloroform erfolgen.

$C_{11}H_8S_3$  (236.4) Ber. C 55.89 H 3.41 S 40.69 Gef. C 56.42 H 3.37 S 40.85

IR (KBr): Keine Banden über 1580/cm.

2-[2-Thioxo-2-phenyl-äthyliden]-4.5-dicarbamoyl-1.3-dithiol (**2g**): 4.20 g (20.0 mMol) **1a** und 2.24 g (20.0 mMol) Acetylendicarbonsäure-diamid wurden unter kräftigem Rühren mit 20 ccm Dimethylformamid langsam auf 80° erhitzt und 30 Min. bei dieser Temp. gehalten. Noch warm fiel ein dicker Niederschlag grüner Nadeln aus. Nach dem Abkühlen wurden 40 ccm Wasser hinzugegeben, nach 2 Stdn. abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Aus Pyridin 5.2 g (81%), Zers.-P. 242°.

$C_{13}H_{10}N_2O_2S_3$  (322.4) Ber. C 48.42 H 3.13 N 8.68 Gef. C 48.63 H 3.06 N 8.87

IR (KBr): νNH 3250 und 3120 (beide mittelstark), νCO 1660/cm.

4-Phenyl-2-[2-thioxo-2-phenyl-äthyliden]-5-äthoxycarbonyl-1.3-dithiol (**2h**): Eine Lösung von 2.10 g (10.0 mMol) **1a** und 1.74 g (10.0 mMol) Phenylpropionsäure-äthylester in 10 ccm Dioxan wurde 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, hierauf das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, die rotbraune Schmiere mit 10 ccm Essigester übergossen und unter Reiben abgekühlt; es erfolgte Kristallisation. Nach Umlösen aus Essigester 2.90 g (75%), Schmp. 123–125°.

$C_{20}H_{16}O_2S_3$  (384.5) Ber. C 62.47 H 4.20 S 25.02 Gef. C 62.71 H 4.26 S 24.99

IR (KBr): νCO 1690/cm.

4-Phenyl-2-[2-thioxo-2-phenyl-äthyliden]-5-benzoyl-1,3-dithiol (**2j**): 2.10 g (10.0 mMol) **1a** wurden in 15 ccm Dioxan unter Erwärmen gelöst und dazu 2.06 g (10.0 mMol) Phenylbenzoyl-acetylen gegeben. Nach 150 Min. Kochen wurde das Solvens i. Vak. abgezogen und die rotbraune Schmiere unter Kühlung mit 2 ccm Essigester angerieben, wobei Kristallisation eintrat. Nach Waschen mit n-Butylacetat 3.3 g (79.5%) schokoladefarbenes Pulver, das aus diesem Lösungsmittel in grünschillernden Blättchen kristallisiert, Schmp. 166–167°.

$C_{24}H_{16}OS_3$  (416.6) Ber. C 69.18 H 3.88 S 23.09 Gef. C 68.90 H 3.88 S 22.90  
IR (KBr):  $\nu_{CO}$  1650/cm.

2-[2-Thioxo-2-phenyl-1-(p-methoxy-benzoyl)-äthyliden]-4,5-bis-methoxycarbonyl-1,3-dithiol (**2k**): Zu 1.64 g (5.00 mMol) 5-Phenyl-4-[p-methoxy-benzoyl]-trithion (**1c**)<sup>15</sup> in 20 ccm absol. Chloroform wurden 0.71 g (5.00 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 5 ccm absol. Chloroform getropft, wobei sich die Lösung erwärmte und dunkelrot wurde. Nach 20 Min. Kochen wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der rote schmierige Rückstand kristallisierte aus Essigester: 1.7 g (73%) braunschwarzes Kristallpulver, Schmp. 147–149°.

$C_{23}H_{18}O_6S_3$  (486.6) Ber. C 56.77 H 3.73 S 19.77 Gef. C 56.81 H 3.86 S 19.59  
IR: Carbonylbande bei 1720/cm (intensiv).

Bei den im folgenden beschriebenen Umsetzungen<sup>1)</sup> von Acetylendicarbonsäure-dimethyl- bzw. -diäthylester mit 1,2-Dithiol-thionen-(3) dienten Chloroform, Methylenchlorid und Dioxan als Lösungsmittel, wobei die Anlagerung nach 15 min. bis 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß beendet war. Zum Umlösen erwies sich n-Butylacetat als sehr vorteilhaft.

2-[2-Thioxo-propyliden]-4,5-bis-äthoxycarbonyl-1,3-dithiol (**2l**): Aus 2.96 g (20.0 mMol) 5-Methyl-trithion (**1d**) und 3.40 g (20.0 mMol) des Diäthylesters in 50 ccm absol. Chloroform (20 Min. Rückfluß) wurden nach Zusatz von 25 ccm Methanol und Umkristallisieren 4.6 g (72%) rote, blauschimmernde Spieße, Schmp. 104–105°, erhalten.

$C_{12}H_{14}O_4S_3$  (318.4) Ber. C 45.26 H 4.43 S 30.21 Gef. C 45.40 H 4.60 S 30.02

2-[2-Thioxo-2-phenyl-äthyliden]-4,5-bis-methoxycarbonyl-1,3-dithiol (**2m**): 2.10 g (10.0 mMol) **1a** in 30 ccm Dioxan und 1.42 g (10.0 mMol) des Dimethylesters (10–15 Min. Dampfbad) lieferten nach Zugabe von 30 ccm Methanol 2.90 g (82%) braunes Kristallpulver. Nach Umlösen aus Butylacetat braune, grünschillernde Spieße oder Blättchen, Schmp. 152–153°.

$C_{15}H_{12}O_4S_3$  (352.5) Ber. C 51.11 H 3.43 S 27.29 Gef. C 51.23 H 3.40 S 27.19  
UV (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 468 (18300), 340 (11470), 267 (17360), 221.4 nm (17700).  
NMR (CS<sub>2</sub>):  $\delta$  6.1  $\tau$  (CH<sub>3</sub>), 2.4–2.9  $\tau$  (Phenylprotonen und Methinproton).

2-[2-Oxo-2-phenyl-äthyliden]-4,5-bis-methoxycarbonyl-1,3-dithiol: Zu 1.76 g (5.0 mMol) **2m** in 120 ccm siedendem Aceton (stabilisiert gegen KMnO<sub>4</sub>) gab man portionsweise 2.5 g feingepulv. KMnO<sub>4</sub>. Nach 30 Min. Kochen wurde auf 50 ccm eingengt, überschüss. Permanganat mit schwefeliger Säure reduziert und filtriert. Das im Aceton enthaltene gelbe Öl wurde nach Zusatz von etwas Wasser fest. Nach Durchkneten mit Wasser und zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 0.40 g (24%) gelbe Nadeln, Schmp. 108–109°.

$C_{15}H_{12}O_5S_2$  (336.4) Ber. C 53.40 H 3.60 Gef. C 53.58 H 3.63  
NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.1  $\tau$  (CH<sub>3</sub>), 1.9–2.7  $\tau$  (Phenylprotonen und Methinproton).

2-[2-Thioxo-2-phenyl-äthyliden]-4,5-bis-äthoxycarbonyl-1,3-dithiol (**2n**): Nach 40–50 Min. Erhitzen in 100 ccm absol. Chloroform lieferten 10.52 g (50.0 mMol) **1a** und 8.51 g (50.0 mMol)

<sup>15)</sup> M. J. Teste, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 1961, 3601.

*Diäthylester*, Einengen auf etwa 35 ccm und Zusatz der gleichen Menge Methanol 16 g (84%) **2n**. Nach Umlösen aus Butylacetat braune, grünschillernde Nadeln, Schmp. 105°.

$C_{17}H_{16}O_4S_3$  (380.5) Ber. C 53.66 H 4.23 S 25.29 Gef. C 53.74 H 4.09 S 25.44

NMR (CS<sub>2</sub>):  $\tau$  8.79–8.54 ( $\tau$  Äthyl-CH<sub>3</sub>), Quadruplett 5.9–5.55 ( $\tau$  Äthyl-CH<sub>2</sub>), 2.80–2.13 ( $\tau$  Methin- und Phenylprotonen).

Aus siedendem Benzol fällt methanolische HgCl<sub>2</sub>-Lösung ein orangerotes Addukt. Nach 6stdg. Schütteln der Suspension in Benzol mit einer wäbr. Lösung von kristallwasserhaltigem Natriumsulfid wurde aus der Benzolphase das Thioketon unverändert zurückgewonnen.

*2-[2-Oxo-2-phenyl-äthyliden]-4.5-bis-äthoxycarbonyl-1.3-dithiol*: 1.9 g (5.0 mMol) **2n** wurden, wie beim entsprechenden Dimethoxy-Derivat beschrieben, in Aceton mit KMnO<sub>4</sub> zum Oxodisulfid partiell entschwefelt. Aus Äthanol 0.6 g (33%) zitronengelbe Nadeln, Schmp. 88°.

$C_{17}H_{16}O_5S_2$  (364.4) Ber. C 56.03 H 4.43 S 17.60 Gef. C 56.11 H 4.30 S 17.69

*Rückschwefelung zu 2n*: 0.55 g (1.51 mMol) des *Oxodisulfids* wurden in 15 ccm Diglyme (auch Xylol ist verwendbar) auf 150° erhitzt, 1.1 g P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> eingetragen und 5 Min. knapp unter dem Sdp. gehalten. Es wurde noch heiß abfiltriert, i. Vak. auf wenige ccm eingengt und mit 10 ccm Methanol versetzt. Nach einigen Stdn. isolierten wir 0.3 g (53%) braune Nadeln, die nach der Mischprobe und dem IR-Spektrum (KBr) identisch mit dem oben erhaltenen Addukt **2n** waren.

*Entschwefelung mit Raney-Nickel*: 3.81 g (10.0 mMol) des Trisulfids **2n** wurden in 70 ccm Tetrahydrofuran (THF) mit 35 g frisch aus der Legierung vorbereitetem *Raney-Nickel* (durch Waschen mit dem Lösungsmittel weitgehend von Wasser befreit) 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, danach nochmals mit 35 g *Raney-Nickel* versetzt und wieder 15 Stdn. gekocht, sodann vom Rückstand abfiltriert und letzterer mit THF gewaschen. Lösung und Waschflüssigkeit wurden über eine Kolonne abdestilliert. Aus der zurückbleibenden wasserhaltigen Phase schied sich ein Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> verjagte man den Äther und destillierte das Öl aus einer Mikroapparatur, wobei die Vorlage mit CO<sub>2</sub>/Methanol gekühlt wurde. Neben einem geringen Vorlauf gingen 2 Hauptfraktionen über:

1. Sdp.<sub>13–18</sub> 50–65°, farblose Flüssigkeit, nach dem IR-Spektrum identisch mit *n-Propylbenzol*. Auch durch Gaschromatographie an Apiezon L mit Wasserstoff als Träger-Gas wurde die Identifizierung vorgenommen (Substanz, authent. Probe, Gemisch).

2. Sdp.<sub>13–18</sub> 68–74°, farblose, ölige Flüssigkeit, nach dem IR-Spektrum identisch mit *Bernsteinsäure-diäthylester*. Eine Probe wurde alkalisch verseift und die Bernsteinsäure durch Mischprobe identifiziert.

*2-[2-Thioxo-2-(p-chlor-phenyl)-äthyliden]-4.5-bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiol (2o)*: 2.45 g (10.0 mMol) *5-[p-Chlor-phenyl]-trithion (1e)* und 1.42 g (10.0 mMol) des *Dimethylesters* in 40 ccm Dioxan wurden 1 Stde. knapp unter dem Sdp. des Lösungsmittels gehalten. Nach 24stdg. Stehenlassen und Umlösen wurden 2.9 g (75%) lange, dunkelbraune, glänzende Nadeln, Schmp. 162–164°, isoliert.

$C_{15}H_{11}ClO_4S_3$  (386.9) Ber. C 46.56 H 2.87 S 24.86 Gef. C 46.36 H 3.00 S 25.05

Die unten beschriebenen Umsetzungen von 5-Aryl-1.2-dithiol-thionen-(3) mit Propinal verliefen in Methylenchlorid oder Chloroform exotherm unter Abscheidung der Addukte. Man kann nach dem Erkalten noch Methanol zusetzen und löste aus *n*-Butylacetat um.

*2-[2-Thioxo-2-phenyl-äthyliden]-4-formyl-1.3-dithiol (2p)*: Zu 4.21 g (20.0 mMol) **1a** in 40 ccm Methylenchlorid wurden 1.35 g (25.0 mMol) frisch hergestelltes *Propinal* in 8 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Nach Abklingen der Reaktion engte man auf 20 ccm ein und gab 15 ccm Methanol zu. Nach Umlösen 4.9 g (92%) braune, glänzende Kristalle, Schmp. 171–172°.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OS}_3$  (264.6) Ber. C 54.47 H 3.04 Gef. C 54.77 H 3.37

*Thiosemicarbazon*: Aus 2.65 g (10.0 mMol) **2p** und 0.91 g (10.0 mMol) *Thiosemicarbazid* wurden nach 3stdg. Kochen in 80 ccm Äthanol/Tetrahydrofuran (1 : 1) 3.2 g (95%) Produkt vom Schmp. 218–220° erhalten. Es war in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich und wurde deshalb nach gründlichem Waschen mit Methanol unmittelbar analysiert.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_4$  (337.5) Ber. C 46.26 H 3.29 N 12.45 Gef. C 46.62 H 3.43 N 12.18

Auch mit Girard-Reagens-T wurde ein entsprechendes Chlorid erhalten (Schmp. 234–235°), dessen wäbr. Lösung Thixotropie zeigte.

*2-[2-Thioxo-2-(p-chlor-phenyl)-äthyliden]-4-formyl-1.3-dithiol (2q)*: Durch Zutropfen von 0.81 g (15.0 mMol) *Propinal* in 5 ccm absol. Chloroform zu einer Lösung von 2.44 g (10.0 mMol) **1e** in Chloroform wurden nach 1stdg. Stehenlassen, Waschen mit Methanol und Umlösen 2.50 g (84%) dunkelbraune, glänzende Nadeln isoliert, Schmp. 207° (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClOS}_3$  (298.8) Ber. C 48.23 H 2.36 S 32.19 Gef. C 48.51 H 2.37 S 32.35

Bei der Reaktion von Arylacetylenen mit 5-Aryl-1.2-dithiol-thionen-(3) wurden die Komponenten 4–8 Stdn. in Dioxan, Toluol oder Xylol unter Rückfluß erhitzt. Umkristallisieren aus n-Butylacetat.

*5(4)-Phenyl-2-[2-thioxo-2-phenyl-äthyliden]-1.3-dithiol (2r)*

a) 6.31 g (30.0 mMol) fein gepulv. **1a** und 6.12 g (60.0 mMol) *Phenylacetylen* erhitzte man in 100 ccm trockenem Xylol 5 Stdn. unter Rückfluß. Noch heiß schieden sich rotbraune Blättchen ab. Nach Abkühlen, Waschen mit Methanol und 2maligem Umlösen 3.9 g (42%) rotbraune, glitzernde Blättchen, Schmp. 201–202°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{S}_3$  (312.5) Ber. C 65.33 H 3.87 S 30.78 Gef. C 65.19 H 3.97 S 30.61

b) 2.10 g (10.0 mMol) **1a** und 1.46 g (10.0 mMol) *Phenylpropionsäure* wurden 4 Stdn. in 100 ccm Toluol zum Sieden erhitzt. Unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung schlug die Farbe der Lösung nach Rotbraun um und schon während des Siedens schieden sich braune Kristalle aus. Nach Einengen auf halbes Volumen und Abkühlen 2.7 g (84%), Schmp. 199–202° (Gef. C 65.22, H 3.61; nach Mischprobe und IR-Spektrum (KBr) identisch mit dem nach a) erhaltenen Präparat).

Da Phenylpropionsäure unter den Reaktionsbedingungen nicht decarboxyliert, entsteht bei dieser Umsetzung die entsprechende Carbonsäure als Zwischenprodukt. Nimmt man an, daß die Carboxylgruppe die Anlagerungsrichtung bestimmt und nach der Addition keine *cis/trans*-Umlagerung stattfindet (wofür keine Hinweise vorliegen), so handelt es sich um die 5-Phenyl-Verbindung.

*4(5)-[p-Nitro-phenyl]-2-[2-thioxo-2-phenyl-äthyliden]-1.3-dithiol (2s)*: 2.10 g (10.0 mMol) **1a** und 1.47 g (10.0 mMol) *p-Nitro-phenylacetylen* in 40 ccm Dioxan wurden 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Braunes, glänzendes Kristallpulver, das nach Waschen mit Methanol und Äther aus n-Butylacetat 1.4 g (39%) rotbraune, glitzernde Blättchen, Schmp. 209–211°, lieferte.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}_3$  (357.5) Ber. C 57.11 H 3.11 N 3.92 S 26.91  
Gef. C 57.39 H 3.31 N 4.16 S 26.77

Wegen Schwerlöslichkeit der Substanz in Dioxan konnte nur das Extinktionsverhältnis der Banden bei  $\lambda_{\max}$  272 (2), 341 (1), 482 nm (2,5), bestimmt werden.

4(5)-Phenyl-2-[2-thioxo-2-(p-chlor-phenyl)-äthyliden]-1,3-dithiol (**2t**): Aus 1.22 g (5.00 mMol) **1e** und 1.02 g (10.0 mMol) Phenylacetylen durch 5stdg. Kochen in Dioxan, Versetzen mit Methanol, Abfiltrieren und Umlösen wurden 0.90 g (52%) braune Nadeln, Schmp. 168–170°, erhalten.

$C_{17}H_{11}ClS_3$  (346.9) Ber. C 58.86 H 3.20 S 27.72 Gef. C 58.97 H 3.36 S 27.91

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 490 (29500), 344 (13200), 264.5 nm (20500).

4(5)-[p-Methoxy-phenyl]-2-[2-thioxo-2-(p-chlor-phenyl)-äthyliden]-1,3-dithiol (**2u**): 1.22 g (5.00 mMol) **1e** wurden mit 1.32 g (10.0 mMol) p-Methoxy-phenylacetylen in 30 ccm absol. Toluol 5 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Stehenlassen über Nacht wurden die dunkelroten Kristalle mit Methanol gewaschen. Nach Umlösen 1.1 g (ca. 58%) violettrote, glänzende Blättchen, Schmp. 182–183°.

$C_{18}H_{13}ClOS_3$  (377.0) Ber. C 57.34 H 3.48 S 25.52 Gef. C 57.58 H 3.51 S 25.75

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 269 (28000), 335 (11500), 493 nm (32600).

2-[Thiocarbamoyl-cyan-methylen]-4,5-bis-methoxycarbonyl-1,3-dithiol (**9a**): Man hielt 1.74 g (10.0 mMol) 5-Amino-4-cyan-3H-1,2-dithiol-thion-(3) (**8**)<sup>8,16</sup> in 40 ccm Dimethylformamid und 1.42 g (10.0 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester 2 Std. lang knapp unter dem Sdp. des Lösungsmittels. Danach wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft, in Chloroform aufgenommen und über Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Akt.-St. I) chromatographiert. Ein geringer gelber Vorlauf wurde verworfen und die rotbraune Zone durchgewaschen. Nach Verjagen des Chloroforms wurde das braune Kristallpulver aus Eisessig/Wasser umkristallisiert: 1.4 g (44%) glänzende braune kurze Nadeln, Schmp. 185–186°.

$C_{10}H_8N_2O_4S_3$  (316.4) Ber. C 37.96 H 2.55 N 8.86 S 30.40

Gef. C 38.19 H 2.63 N 9.21 S 30.58

4(5)-Phenyl-2-[thiocarbamoyl-cyan-methylen]-1,3-dithiol (**9b**)

a) 1.74 g (10.0 mMol) **8** und 1.02 g (10.0 mMol) Phenylacetylen in 40 ccm Dimethylformamid wurden 7 Std. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung von Rotbraun nach Gelbbraun verfärbte. Danach wurde auf Eis gegossen und das abgeschiedene dunkle Pulver in viel Äthanol gelöst. Nach Aufkochen mit Aktivkohle, Filtrieren und Einengen erhielt man ein dunkelgelbes Kristallpulver. Zweimal aus Eisessig umgelöst 1.1 g (ca. 40%) gelbe Nadeln, Schmp. 221–222°.

$C_{12}H_8N_2S_3$  (276.4) Ber. C 52.14 H 2.92 N 10.14 Gef. C 52.45 H 2.87 N 9.94

b) Aus 2-Methylmercapto-4-phenyl-1,3-dithiolium-jodid (**10**): 0.2 Mol 4-Phenyl-1,3-dithiolthion-(2) (**3**, R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wurden in 1 Mol Methyljodid unter schwachem Erwärmen gelöst; nach 24 Std. bei Raumtemp. erhielt man **10** in praktisch quantitat. Ausb. in orangefarbenen Nadeln. Aus Methanol Schmp. 97–99°.

$C_{10}H_9S_3J$  (352.3) Ber. C 34.09 H 2.58 Gef. C 34.06 H 2.77

Beim Versuch, die S-Methylierung in Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Chloroform, Benzol) durchzuführen, unterblieb selbst bei Siedetemperatur jegliche Umsetzung.

Eine Lösung von 3.52 g (10.0 mMol) **10** in 40 ccm Äthanol wurde zum Sieden erhitzt und dazu eine Lösung von 1.00 g (10.0 mMol) Cyanthioacetamid und 3 ccm Pyridin in 6 ccm

<sup>16</sup>) Zum Umkristallisieren eignet sich Pyridin/Wasser besser als das von *Gewald*<sup>8)</sup> benutzte Äthylenglykol.

Äthanol getropft. Unter stürmischer Mercaptan-Entwicklung schied sich noch bei Siedetemp. ein hellgelbes Produkt aus. Nach 10 Min. wurde abgekühlt und mit Methanol gewaschen. Aus Eisessig 2.1 g (77%) intensiv gelbe, glänzende Nadeln, Schmp. 221–223°.

$C_{12}H_8N_2S_3$  (276.4) Ber. C 52.14 H 2.92 N 10.14 S 34.80  
Gef. C 52.15 H 3.17 N 10.27 S 35.03

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 412 (21 300), 328 (6900), 261.7 (18000), 242.3 (39000), 211 nm (28 500).

Nach der Mischprobe und dem IR-Spektrum (KBr) identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

*4(5)-Phenyl-2-[thiobenzoyl-cyan-methylen]-1.3-dithiol*

Zur Lösung von 3.52 g (10.0 mMol) **10** (vorstehend) in 35 ccm siedendem Äthanol wurden 1.45 g (10.0 mMol) *ω*-Cyan-acetophenon in 20 ccm Äthanol gegeben. Zur heißen Lösung ließ man 3 ccm Pyridin tropfen und hielt 10 Min. im Sieden. Nach dem Erkalten wurde der zum Teil schon heiß abgeschiedene gelbe, voluminöse Niederschlag mit Methanol gewaschen. Aus Äthanol 2.8 g (87%) zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 189–190°.

$C_{18}H_{11}NOS_2$  (321.4) Ber. C 67.27 H 3.45 N 4.36 S 19.95  
Gef. C 67.02 H 3.36 N 4.12 S 19.94

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 408 (33 800), 316 (4 300), 296 (4 600), 234 (23 000), 211 nm (24 200).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.70  $\tau$  (Ringproton), 1.86–2.63  $\tau$  (Phenylprotonen).

Die Schwefelung dieses Oxodisulfids gelingt in Toluol, besser jedoch in Diglyme: 1.61 g (5.0 mMol) *Dithiol* in 30 ccm Diglyme wurden auf 150° erhitzt, 3 g  $P_4S_{10}$  zugegeben und noch 5 Min. im Sieden gehalten. Noch heiß wurde abfiltriert, der Rückstand nochmals mit 30 ccm Diglyme ausgekocht und die vereinigten, dunkelbraunen Lösungen auf 50° abgekühlt. Nach Versetzen mit 40 ccm Methanol ließ man völlig erkalten und wusch die abgeschiedenen braunen Kristalle gründlich mit Methanol. Aus *n*-Butylacetat 0.75 g (44%) braune verfilzte Nadeln, Schmp. 194–195°.

$C_{18}H_{11}NS_3$  (337.5) Ber. C 64.05 H 3.28 N 4.15 S 28.50  
Gef. C 64.19 H 3.26 N 4.11 S 28.36

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 468 (28 000), 325 (7 600), 293 (13 200), 254 (20 800), 238 nm (22 800).

*2-Thiobenzoylmethylen-1.3-benzodithiol*: In eine Suspension von 10.5 g (50.0 mMol) feingepulvertem **1a** in 150 ccm absol. Methylenchlorid – ein beträchtlicher Teil des Trithions war gelöst – wurden vorsichtig 2.60 g (18.0 mMol) mit Tetrahydrofuran befeuchtetes *Benzoldiazonium-*o*-carboxylat* eingerührt. Beim langsamen Erwärmen bis zum Sieden ging das gesamte Phenyltrithion in Lösung. Innerhalb von etwa 90 Min. war die mit einem Blasen-zähler kontrollierte Gasentwicklung beendet, worauf die Lösung auf die Hälfte eingedampft und das beim Abkühlen ausgeschiedene Phenyltrithion abfiltriert wurde. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, bis schließlich 4 ccm einer Mutterlauge anfielen, die mit Chloroform verdünnt an Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Akt.-St. I) chromatographiert wurden. Eine gelbe, langsam wandernde Zone enthielt immer noch Phenyltrithion, ihr voraus liefen eine hellgelbe und etwas langsamer eine violette Zone, die das gesuchte Dehydrobenzol-Addukt, dem immer noch Phenyltrithion beigemischt war, enthielt. Eine nochmalige Chromatographie am gleichen Adsorbens aus Chloroform/Petroläther (80–100°) (6:4) lieferte eine Fraktion, aus der 25 mg (0.5%) lange violett-stichige Nadeln (Petroläther) vom Schmp. 130–131° erhalten wurden.

$C_{14}H_{10}S_3$  (274.4) Ber. C 62.88 H 3.52 S 33.59 Gef. C 63.05 H 3.48 S 33.59

## II.

*2-Thioaroylimino-4.5-bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiole 6*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 0.50 g des *5-Aryl-1.2.4-dithiazol-thions-(3)* **5** wurden in 100 ccm Chloroform mit der äquiv. Menge *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* versetzt; nach  $\frac{1}{2}$  stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. zog man das Chloroform auf dem Dampfbad ab. Der Rückstand wurde aus Äthanol bzw. Methanol umkristallisiert.

*2-Thiobenzoylimino-4.5-bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiol (6a):* 0.50 g (2.37 mMol) *5-Phenyl-1.2.4-dithiazol-thion-(3)* (**5a**) und 0.34 g (2.37 mMol) *Acetylendicarbonester* ergaben 0.80 g (96%) rotbraune Nadeln vom Schmp. 162–163°. Das Addukt löste sich ebenso wie sämtliche anderen Addukte **6** mit weinroter Farbe in organischen Lösungsmitteln.

$C_{14}H_{11}NO_4S_3$  (353.4) Ber. C 47.58 H 3.14 N 3.96 S 27.22  
Gef. C 47.45 H 3.01 N 4.04 S 27.04  
Mol.-Gew. 340 (osmometr. in Benzol)

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 540 (95), 406 (13400), 338 (15600), 253 nm (18350).

IR (KBr):  $\nu_C=O$  1715/cm.

*2-[p-Chlor-thiobenzoylimino]-4.5-bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiol (6f):* Aus 0.50 g (2.04 mMol) *5-[p-Chlor-phenyl]-1.2.4-dithiazol-thion-(3)* (**5b**) und 0.29 g (2.04 mMol) *Acetylendicarbonester* wurden 0.72 g (91%) feinste, verfilzte rotgoldene Nadeln vom Schmp. 125–126° erhalten.

$C_{14}H_{10}ClNO_4S_3$  (387.9) Ber. C 43.35 H 2.59 Cl 9.14 N 3.61 S 24.80  
Gef. C 43.36 H 2.62 Cl 9.19 N 3.93 S 24.69  
Mol.-Gew. 376 (osmometr. in Benzol)

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 555 (170), 412 (16200), 349 (20000), 249 nm (21100).

*2-Thiotoluoylimino-4.5-bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiol (6h):* 0.50 g (2.22 mMol) *5-p-Tolyl-1.2.4-dithiazol-thion-(3)* (**5c**) und 0.32 g (2.22 mMol) *Acetylendicarbonester* lieferten 0.80 g (98%) gelbbraunes Kristallpulver vom Schmp. 122°.

$C_{15}H_{13}NO_4S_3$  (367.5) Ber. C 49.03 H 3.57 N 3.81 S 26.18  
Gef. C 49.26 H 3.50 N 3.62 S 26.36  
Mol.-Gew. 364 (osmometr. in Benzol)

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 540 (180), 406 (14250), 359 (18700), 252 nm (17850).

*2-[p-Methoxy-thiobenzoylimino]-4.5-bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiol (6j):* Man erhielt aus 0.50 g (2.08 mMol) *5-[p-Methoxy-phenyl]-1.2.4-dithiazol-thion-(3)* (**5d**) und 0.295 g (2.08 mMol) *Acetylendicarbonester* 0.75 g (95%) grünes Kristallpulver vom Schmp. 77–78°.

$C_{15}H_{13}NO_5S_3$  (383.5) Ber. C 46.98 H 3.42 N 3.65 S 25.09  
Gef. C 47.12 H 3.45 N 3.58 S 25.36

*2-Thioaroylimino-4-formyl-1.3-dithiole 6*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 500 mg *Dithiazol 5* wurden mit einem geringen Überschuß *Propinal* in 50 ccm Methylenchlorid 10 Min. unter Rückfluß erhitzt, eingedampft und der Rückstand aus Butylacetat umkristallisiert.

*2-Thiobenzoylimino-4-formyl-1.3-dithiol (6d):* 0.50 g (2.4 mMol) **5a** und 0.15 g (2.8 mMol) *Propinal* ergaben 0.59 g (93%) rotbraunes Kristallpulver vom Schmp. 193–194°.

$C_{11}H_7NOS_3$  (265.4) Ber. C 49.79 H 2.66 N 5.28 S 36.25  
Gef. C 49.94 H 2.86 N 5.06 S 36.43

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 555 (150), 410 (17800), 336 (16300), 249 (17500), 225 nm (14100).

2-[*p*-Chlor-thiobenzoylimino]-4-formyl-1.3-dithiol (**6g**): 0.50 g (2.0 mMol) **5b** und 0.12 g (2.2 mMol) *Propinal* ergaben 0.58 g (94%) glänzend goldbraune Kristalle vom Schmp. 178–180°.

$C_{11}H_6ClNOS_3$  (299.8) Ber. C 44.07 H 2.02 Cl 11.83 N 4.67 S 32.09  
Gef. C 43.96 H 2.10 Cl 11.67 N 4.76 S 32.21

UV (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 560 (150), 414 (17900), 347 (17700), 246 nm (18700).

2-*p*-Thiotoaloylimino-4-formyl-1.3-dithiol (**6i**): 0.50 g (2.2 mMol) **5c** und 0.13 g (2.5 mMol) *Propinal* lieferten 0.59 g (92%) dunkelbraune, glänzende Kristalle vom Schmp. 202–203°.

$C_{12}H_9NOS_3$  (279.4) Ber. C 51.58 H 3.25 N 5.01 S 34.43  
Gef. C 51.38 H 3.16 N 5.06 S 34.29

UV (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 560 (140), 410 (16350), 362 (17600), 248 nm (17250).

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1648/cm.

2-[*p*-Methoxy-thiobenzoylimino]-4-formyl-1.3-dithiol (**6k**): Aus 0.50 g (2.1 mMol) **5d** und 0.12 g (2.2 mMol) *Propinal* entstanden 0.55 g (89%) gelbbraune Kristalle vom Schmp. 122–124°.

$C_{12}H_9NO_2S_3$  (295.4) Ber. C 48.78 H 3.06 N 4.75 S 32.57  
Gef. C 48.92 H 3.23 N 4.97 S 32.44

UV (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 550 (275), 404 (19400), 311 (7100), 248 nm (14200).

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1685/cm.

#### 2-Thiobenzoylimino-4-carboxy-1.3-dithiol (**6b**)

a) 0.50 g (2.4 mMol) **5a** wurden mit 0.17 g (2.4 mMol) *Propiolsäure* in 40 ccm Benzol 3 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt, wobei ein dunkelroter Niederschlag ausfiel. Aus Toluol 0.61 g (91%) rotgelbe Kristalle vom Zers.-P. 211–212°.

b) 0.50 g (2.4 mMol) **5a** wurden mit 0.27 g (2.4 mMol) *Acetylendicarbonsäure* 3 Stdn. in 80 ccm Benzol auf dem Dampfbad erwärmt, wobei 0.45 g (67%) Produkt anfielen, nach der Mischprobe mit dem nach a) erhaltenen Produkt identisch.

$C_{11}H_7NO_2S_3$  (281.4) Ber. C 46.96 H 2.51 N 4.98 Gef. C 47.18 H 2.48 N 5.79

UV (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 540 (60), 409 (15500), 333 (13100), 246 nm (15350).

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1678/cm.

2-Thiobenzoylimino-1.3-dithiol (**6c**): 0.22 g (0.80 mMol) **6b** wurden bei 175° i. Wasserstrahlvak. im Sublimationsfinger 4 Stdn. erhitzt. Hierbei sublimierten 110 mg (60%) hellbraune Kristalle. Aus Isopropylalkohol Schmp. 83–84°.

$C_{10}H_7NS_3$  (237.4) Ber. C 50.66 H 2.97 N 5.90 S 40.52  
Gef. C 50.36 H 3.08 N 5.77 S 40.75

UV (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 530 (150), 423 (11900), 333 (12750), 254 nm (19850).

2-Thiobenzoylimino-4-phenyl-1.3-dithiol (**6e**): 0.50 g (2.4 mMol) **5a** wurden mit 1.00 g (9.7 mMol) *Phenylacetylen* in 80 ccm Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. zur Trockne eingedampft und aus Isopropylalkohol umkristallisiert: 0.63 g (85%) rotbraune Kristalle vom Schmp. 130°.

$C_{16}H_{11}NS_3$  (313.5) Ber. C 61.30 H 3.54 N 4.47 S 30.69  
Gef. C 61.60 H 3.61 N 4.99 S 30.86  
Mol.-Gew. 316 (osmometr. in Benzol)

UV (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 540 (170), 436 (16450), 338 (9300), 245 nm (17700).

*2-p-Toluoylimino-4.5-bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiol (11a)*: 0.17 g (0.46 mMol) **6h** wurden in stabilisiertem Aceton bei Raumtemp. mit acetonischer *Kaliumpermanganat*-Lösung versetzt, bis die Farbe gerade erhalten blieb. Nach Abfiltrieren auf einer Glasritze wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus viel Isopropylalkohol umkristallisiert: 0.11 g (68%) blaßgelbe, feinste Nadeln vom Schmp. 159–161°.

$C_{15}H_{13}NO_5S_2$  (351.4) Ber. C 51.27 H 3.73 N 3.99 S 18.25  
Gef. C 51.36 H 3.66 N 3.89 S 18.37

UV (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 406 (560), 346 (28 600), 270 (11 450), 227 nm (14 700).

*2-Benzoylimino-4-phenyl-1.3-dithiol (11b)*: 84 mg (0.27 mMol) **6e** wurden wie oben in der Kälte mit *Kaliumpermanganat* oxydiert. Aus Isopropylalkohol 53 mg (67%) tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 131–132°.

$C_{16}H_{11}NOS_2$  (297.4) Ber. C 64.62 H 3.72 N 4.71 S 21.56  
Gef. C 64.73 H 3.57 N 4.84 S 21.69

UV (Dioxan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 436 (640), 370 (24 300), 290 (8 000), 254 (16 850), 228 nm (21 550).

*2-[4.5-Bis-methoxycarbonyl-1.3-dithiolylyden-(2)-imino]-6-methoxycarbonyl-1.3-thiazinon-(4) (14)*: 2.00 g (13.0 mMol) *5-Amino-1.2.4-dithiazol-thion-(3) (13)*<sup>12</sup> wurden mit 10 ccm *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* auf 150° erhitzt, wobei unter heftiger Reaktion eine klare rote Lösung entstand. Beim Abkühlen kristallisierten 2.25 g (42%) hellgelbe Nadeln, Zers.-P. 217° (Toluol).

$C_{13}H_{10}N_2O_7S_3$  (402.4) Ber. C 38.80 H 2.51 N 6.96 S 23.90  
Gef. C 39.05 H 2.39 N 7.14 S 23.55  
Mol.-Gew. 401 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

UV ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 390 (45 350), 245 nm (13 100).

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1748, 1700,  $\nu_{C=N}$  1575/cm, keine  $\nu_{NH}$ - bzw.  $\nu_{OH}$ -Banden.

*2-[3-Phenyl-4.5-bis-methoxycarbonyl-thiazolinylyden-(2)-imino]-6-methoxycarbonyl-1.3-thiazinon-(4) (17)*: 2.0 g (9.3 mMol) *3-Amino-5-phenylimino-1.2.4-dithiazol (16)* wurden mit 2 ccm *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 70 ccm Toluol 90 Min. unter Rückfluß erhitzt und anschließend von wenig Öl abgetrennt. Beim Erkalten fielen 0.45 g (11%) gelbbraunes Produkt aus. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Zers.-P. 278–280°.

$C_{19}H_{15}N_3O_7S_2$  (461.5) Ber. C 49.45 H 3.28 N 9.11 S 13.89  
Gef. C 49.13 H 3.29 N 9.10 S 13.76

[369/67]