

Hans Behringer und Jörg Falkenberg

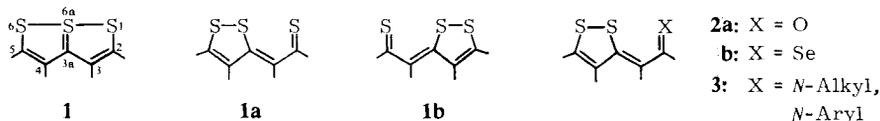
## „*N*-Isologe“ der 6a-Thia-thiophthene<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

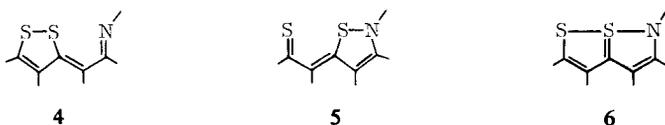
(Eingegangen am 14. August 1968)

Symmetrisch in 2,5-Stellung substituierte 6a-Thia-thiophthene **1** lassen sich mit Triäthyl-oxonium-fluorborat am terminalen Schwefel äthylieren zu 3-[2-Äthylmercapto-vinyl]-1,2-dithiolium-Kationen **22**. Mit Anilin liefern die Fluorborate **22** Anile, welche nach chemischen und spektralen Befunden  $\beta$ -Ketimine **4** von 3-Äthyliden-1,2-dithiolen sind. Für eine Valenztautomerie mit Strukturtyp **5** geben die PMR-Spektren keinen Hinweis. — Ein zu Vergleichszwecken hergestelltes Anil **19** aus der 1,3-Dithiol-Reihe, bei dem weder „no bond resonance“ noch Valenztautomerie möglich sind, wird beschrieben. — Als vinyloge *S*-Äthyl-1,2- bzw. -1,3-dithiolium-Salze liefern die Fluorborate **22** bzw. **21** mit CH-aciden Verbindungen die 3- bzw. 2-Allyliden-1,2- bzw. -1,3-dithiole **28** (**29**) bzw. **30** (**31**).

Für das Strukturproblem der 6a-Thia-thiophthene **1** bzw. **1a**  $\leftrightarrow$  **1b** beanspruchen neuerdings Isologe dieser Verbindungsklasse erhebliches Interesse. Zu den bisher bekannten Sauerstoff- und Selen-Derivaten **2a**, **b**<sup>2)</sup> treten jetzt *N*-Aryl- bzw. *N*-Alkyl-Verbindungen **3**. Klingsberg berichtet soeben<sup>3)</sup> über solche *N*-Isologe, die er, ausgehend von *unsymmetrisch* substituierten 3,5-Diphenyl- und 3,4,5-Triphenyl-6a-thia-thiophthenen, erhalten hat. Auch wir haben uns unabhängig davon u. a. mit *N*-Phenyl-Derivaten aus *symmetrisch* substituierten Thiathiophthenen beschäftigt.



Für die Strukturbeschreibung dieser *N*-Isologen von Thiathiophthenen kommt sowohl eine 3-[2-Imino-alkyliden]-1,2-dithiol-Formel **4** wie eine 5-[2-Thioxo-alkyliden]-isothiazol-Formel **5** in Frage. Auch die Möglichkeit einer Valenztautomerie **4**  $\rightleftharpoons$  **5** ist gegeben und schließlich (analog **1** bzw. **1a**  $\leftrightarrow$  **1b**) noch eine „no bond resonance“ (Meribicycloesomerie) **4**  $\leftrightarrow$  **5** bzw. **6**.

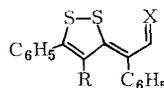
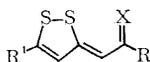


<sup>1)</sup> Der Inhalt dieser Abhandlung bildete einen Teil eines für das Troisième Symposium sur les composés organiques sulfurés in Caen vom 21.–25. 5. 1968 angemeldeten Vortrags.

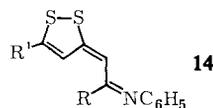
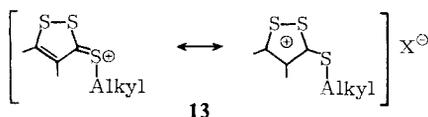
<sup>2)</sup> M. Mammi, R. Bardi, G. Traverso und S. Bezzi, Nature [London] **192**, 1292 (1961); J. H. van den Hendt und E. Klingsberg, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5045 (1966).

<sup>3)</sup> E. Klingsberg, J. org. Chemistry **33**, 2915 (1968).

Das Ausbleiben von Thiocarbonyl-Reaktionen bei Thiathiophthenen wurde bisher als charakteristische Eigenschaft dieser Verbindungen angesehen<sup>4)</sup>. So geben zwar die Disulfide **7a, b** 2,4-Dinitro-phenylhydrazone<sup>4)</sup>, nicht aber die entsprechenden Thiathiophthene **9a, b**. Mit Hydrazin konnten wir jedoch aus dem Trisulfid **8** glatt ein Hydrazon herstellen. *Klingsberg*<sup>3)</sup> gelang es jetzt, die unsymmetrisch substituierten Thiathiophthene **11a, b** mit Methyljodid am Schwefel der „Thioaldehyd-Gruppe“ zu methylieren. Bei den von uns bearbeiteten symmetrisch substituierten Vertretern **9b, c** bedarf es allerdings des Triäthylloxonium-fluoroborats (in Äthylenchlorid bei 50°), um eine S-Äthylierung zu erzwingen.



	R	R'	X		R	X	
<b>7a</b>	H	H	O	<b>11a</b>	H	S	
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O		<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O				
<b>8</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	<b>12a</b> <sup>3)</sup>	H	N-Alkyl, N-Aryl	
<b>9a</b>	H	H	S		<b>b</b> <sup>3)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N-Alkyl, N-Aryl
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S				
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S				
<b>10b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				



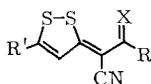
Die S-Alkylierungsprodukte **22a** und **b** verhalten sich analog denen der 1,2-Dithiol-thione-(3) („Trithione“) **13**, als deren Vinyloge sie aufgefaßt werden können.

*Klingsberg* vermutet, daß bei den Thiathiophthenen **11a, b** vornehmlich sterische Gründe für die ausschließliche Methylierung des äußeren „Thioaldehyd“-Schwefels verantwortlich sind. Im Sinne der bicyclischen Formel **1** wird nämlich sogar die *festere* Disulfid-Bindung zwischen dem zentralen und den terminalen S-Atomen aufgebrochen (S/S-Abstände bei **11a**<sup>5)</sup>: S<sup>6a</sup>–S<sup>1</sup> = 2.22 Å; S<sup>6a</sup>–S<sup>6</sup> = 2.52 Å).

Mit primären Aminen entstehen aus **22a, b** die Azomethine **10b, c** bzw. aus entspr. Vorläufern **12a, b**<sup>3)</sup>. Wir haben die Anile **10b, c** durch Kochen mit halbkonzentrierter Salzsäure in die zugehörigen bekannten 1,2-Dithiolylyden-(3)-ketone **7b** und **7c** übergeführt und **7c** mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> wieder in 2,5-Diphenyl-thiathiophthen **9c** zurückverwandelt. Eine zu **10** geometrisch-isomere Struktur **14** ist daher wohl auszuschließen.

<sup>4)</sup> H. G. Herz, G. Traverso und W. Walter, Liebigs Ann. Chem. **625**, 43 (1959).

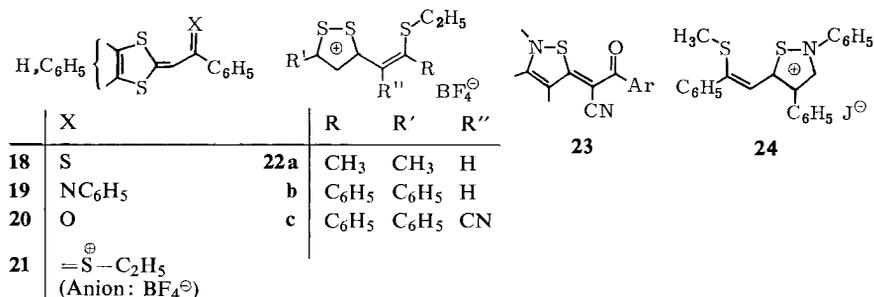
<sup>5)</sup> A. Hordvik, E. Sletten und J. Sletten, Acta chem. scand. **20**, 2001 (1966).



	R	R'	X
<b>15a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	S
<b>c</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	S
<b>16a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>17</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O

An unsymmetrisch substituierten Thiathiophthenen haben wir die 3-Cyan-Derivate **15a–c**, bei welchen die Cyan-Gruppe gekreuzt-konjugiert zum vinylogenen 1,2-Dithiolthion-Bindungssystem steht, äthylert. Wie erwartet, erfolgt hier die Umsetzung mit Triäthylxonium-fluorborat träger, jedoch ausschließlich jeweils an dem der CN-Gruppe benachbarten, äußeren Schwefel zum Typ **22**. Mit Anilin entstanden daraus die Anile **16a–c**. Bei der Hydrolyse von **16a** in Eisessig/konz. Salzsäure erhielten wir das *O*-Isologe **17**, identisch mit dem durch Kondensation von ω-Cyanacetophenon und 3-Methylmercapto-5-phenyl-1,2-dithiolium-jodid hergestellten Oxodisulfid<sup>6)</sup>. **17** wurde mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> in Diglyme noch zum Thiathiophthen **15a** rückgeschwefelt.

Auch das zum 2,5-Diphenyl-6a-thia-thiophthen strukturisomere 4(5)-Phenyl-2-thiophenacyliden-1,3-dithiol (**18**)<sup>6a)</sup>, das zwar in *cis/trans*-Isomeren auftritt, aber weder zu „no bond resonance“ noch zu Valenztautomerie befähigt ist, ließ sich mit Methyljodid oder Triäthylxonium-fluorborat alkylieren. Das *S*-Äthyl-fluorborat **21** wurde mit Anilin zum Anil **19** umgesetzt, das wieder zum Oxodisulfid **20** hydrolysiert wurde. Bei letzterem handelt es sich nach dem PMR-Spektrum um ein Gemisch der geometrischen Isomeren.



Das Signal des Protons am heterocyclischen Kern mit Schwerpunkt bei  $\tau$  3.14 tritt als Dublett auf, wobei beide peaks flächengleich sind. Das Anil **19** sollte ebenfalls ein *cis-trans*-Isomeren-Gemisch sein, doch gestattet hier das komplizierte Multipllett der Phenyl-Protonen, in welches die einschlägigen Signale fallen, den Nachweis nicht.

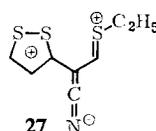
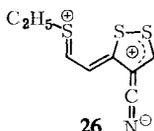
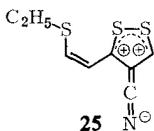
Wie Klingsberg<sup>3)</sup> nehmen wir für die Anile **10b, c** und **16a–c** eine 1,2-Dithiol-Struktur **4**, für die *S*-Äthylierungs-Produkte der Thiathiophthene die Struktur von

<sup>6)</sup> H. Behringer, M. Ruff und R. Wiedenmann, Chem. Ber. **97**, 1732 (1964).

<sup>6a)</sup> H. Behringer, D. Bender, J. Falkenberg und R. Wiedenmann, Chem. Ber. **101**, 1428 (1968).

1,2-Dithiolium-Salzen **22** an. Der Verlauf der sauren Hydrolyse der Anile bzw. der der Aminolyse der Fluoroborate spricht dafür. Darüber hinaus konnten wir feststellen, daß Verbindungen des Typs **23** gegenüber längerem Kochen mit Eisessig/Salzsäure stabil sind<sup>7)</sup>. Bei **23** handelt es sich offensichtlich um wirkliche Isothiazol-Derivate, ebenso wie das Methyljodid-Addukt des Anils **12a** ( $X = \text{NC}_6\text{H}_5$ ) von *Klingsberg*<sup>3)</sup> ein echtes S-Methyl-isothiazolium-jodid **24** darstellt.

Die ausschließliche Äthylierung der 3-cyansubstituierten Thiathiophthene **15a–c** am (im Sinne der bicyclischen Formel **1** äußeren) Schwefel des den negativen Substituenten tragenden 1,2-Dithiolrings legt den Schluß nahe, daß die *Richtung* der S-Alkylierung, zumindest in diesen Fällen, mehr von elektronischen Faktoren beeinflusst wird als von sterischen. Wenn auch nichts über die S/S-Abstände bei **15a–c** bekannt ist, so liegt es doch auf der Hand, daß das Ringsystem des 1,2-Dithiolium-Kations durch einen 4-ständigen elektronenanziehenden Substituenten erheblich destabilisiert wird (vgl. Grenzformeln **25**, **26**). Die Alternative (vgl. Grenzformel **27**) erscheint demgegenüber vergleichsweise begünstigt.



Auch die Elektronenspektren stützen die Bevorzugung der 1,2-Dithiolium-Struktur für die S-Alkylierungsprodukte (Typ **22**) der Thiathiophthene **9b**, **c** und **11a** bzw. **15a–c**. Man findet die für Vinyloge von 3-Alkylmercapto-1,2-dithiolium-Salzen („Trithionium-Salzen“) zu erwartenden bathochromen Verschiebungen ( $\Delta 70\text{--}90\text{ nm}$ ) der längstwelligen Banden<sup>8,9)</sup>.

Ferner bestätigen die UV-Spektren (vgl. z. B. Abbild. 1) u. E. auch die 1,2-Dithiol-Azomethin-Struktur der Anile **10**, **12**<sup>10)</sup> und **16**. Einmal ist der Kurvenhabitus dem der entsprechenden Sauerstoff-Isologen, für welche eine Formulierung als 1,2-Dithiol-Derivate außer Frage steht, außerordentlich ähnlich. Zum andern stellt man für die *längstwelligen Banden* der Anile fest, daß sie sich beim Übergang zum Trisulfid (mit „no bond resonance“) ebenso verhalten wie die der Oxodisulfide: Man beobachtet die bei den letzteren wohlbekannt bathochrome Verschiebung, gekoppelt mit einer Extinktionsabnahme<sup>11)</sup>.

In der 1,3-Dithiol-Reihe (vgl. Abbild. 2) (in welcher für das Trisulfid keine „no bond resonance“ möglich ist) beobachtet man zwar ebenso eine Maximumverschiebung in der gleichen Richtung, doch findet man die entsprechenden Banden von N-, O- und S-Verbindung, verglichen mit der 1,2-Reihe, bei kürzeren Wellenlängen ( $\Delta \lambda = 51, 34, 18\text{ nm}$ ). Zudem übersteigt die vergleichsweise höhere Extinktion der Trisulfid-Bande diejenige des Oxodisulfids und fällt zwischen die von N- und O-Derivat.

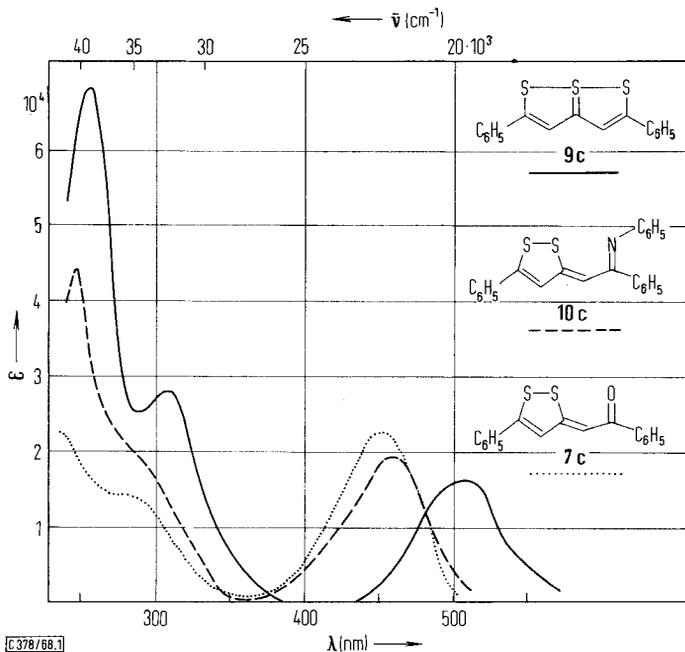
7) Unveröffentlichte Versuche von *J. Kilger*.

8) Vgl. hierzu auch I. c.<sup>3)</sup>, Fig. 1 und 2.

9) An sich bringt die S-Alkylierung bei 1,2-Dithiol-thionen(-3) und Thiathiophthenen eine hypochrome Verschiebung ( $\Delta 30\text{--}50\text{ nm}$ ) der längstwelligen Absorption mit sich.

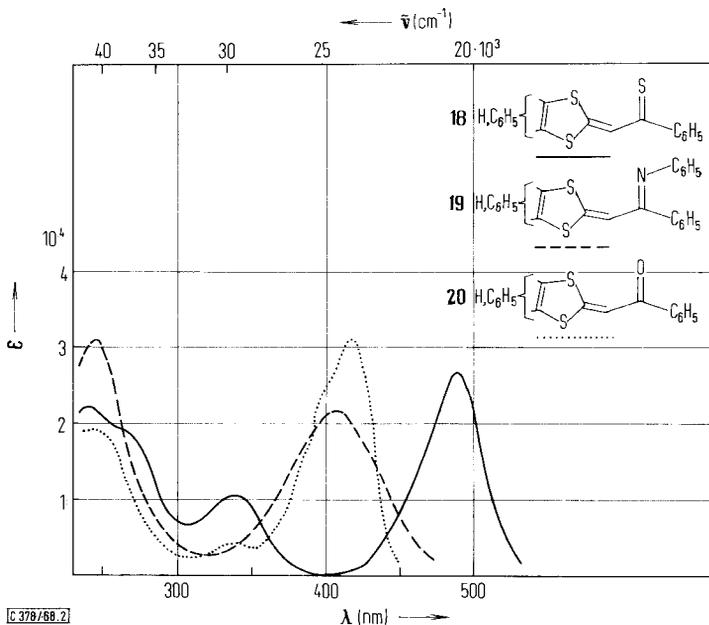
10) Siehe hierzu I. c.<sup>3)</sup> Fig. 3, Verb. **12**.

11) *H. Behringer* und *D. Bender*, Chem. Ber. **100**, 4027 (1967); I. c.<sup>6)</sup>.



[C 378/68.1]

Abbild. 1. UV-Spektren von 2,5-Diphenyl-6a-thia-thiophthen (**9c**), 5-Phenyl-3-[2-phenylimino-2-phenyl-äthyliden]-1,2-dithiol (**10c**) und 5-Phenyl-3-phenacyliden-1,2-dithiol (**7c**) in Chloroform



[C 378/68.2]

Abbild. 2. UV-Spektren von 4(5)-Phenyl-2-thiophenacyliden-1,3-dithiol (**18**), 4(5)-Phenyl-2-[2-phenylimino-2-phenyl-äthyliden]-1,3-dithiol (**19**) und 4(5)-Phenyl-2-phenacyliden-1,3-dithiol (**20**) in Chloroform

Daß die Maxima von *N*-, *O*- und *S*-Verbindungen des 1.3-Dithiol-Typs gegenüber denen des 1.2-Typs durchweg kürzerwellig liegen, ist wahrscheinlich eine Folge der fehlenden bzw. mangelhaften Einbeziehung der endocyclischen Doppelbindung (vgl. **18**, **19**, **20**) in die Konjugation.

Für die *kurzwellige Absorption* im 260-nm-Bereich gilt in der 1.2-Dithiol-Reihe die Regel<sup>11)</sup>, daß beim Übergang vom Oxodisulfid zum Trisulfid die Extinktion sehr stark ansteigt, wobei eine Verschiebung der Maxima nach kürzeren oder längeren Wellen erfolgen kann. — Die Extinktionen der Banden der Anile **10**, **12**<sup>10)</sup> und **16** in diesem Bereich liegen höher als die der zugehörigen Oxodisulfide und können sogar an die der Thiathiophthene herankommen. Vermutlich hängt diese Art der Extinktionserhöhung mit der Phenylsubstitution am Stickstoff zusammen; sie wird nämlich auch bei dem „no bond resonance“-freien Anil **19** (vgl. Abbild. 2) gefunden.

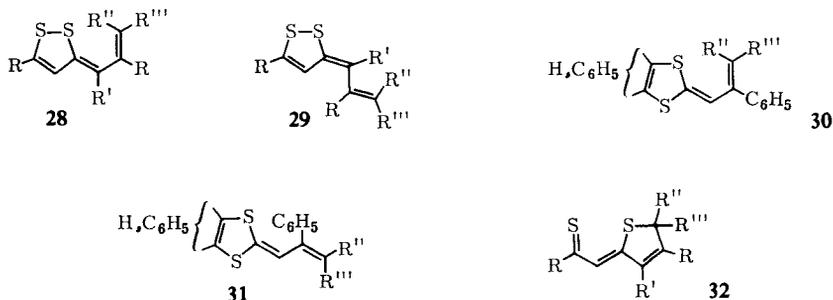
Die PMR-Spektren des Dimethyl-Derivats **10b**, aufgenommen im Temperaturbereich von  $-60$  bis  $+120^\circ$  (von  $-60$  bis  $+20^\circ$  in  $\text{CDCl}_3$ , von  $+20$  bis  $+120^\circ$  in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) in Intervallen von etwa  $40^\circ$ , unterscheiden sich praktisch nicht voneinander. Für eine Valenztautomerie  $4 \rightleftharpoons 5$  ergibt sich hiermit also kein Anhaltspunkt, wenngleich sie dadurch auch nicht auszuschließen ist.

Aus den IR-Spektren der Anile **10b**, **c** und **16a** – **c** können wir keine Schlüsse hinsichtlich der diskutierten Strukturmöglichkeiten ziehen. Gegenüber den zugehörigen Oxodisulfiden ist der Bereich zwischen 1600 und 1500/cm stark strukturiert; CN- und CC-Doppelbindungs-Banden lassen sich nicht differenzieren.

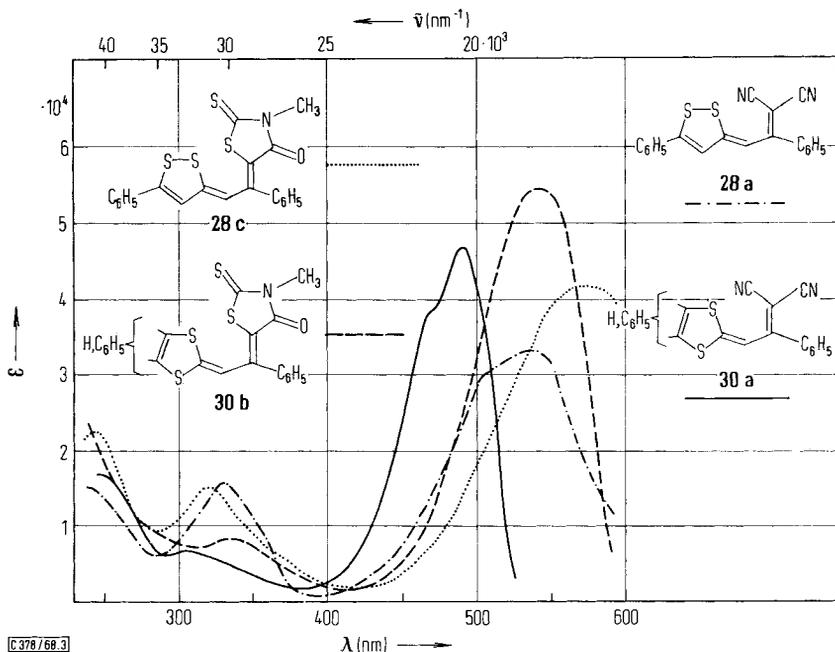
Als vinyloge Äthylmercapto-1.2- bzw. -1.3-dithiolium-Salze kondensieren die Fluoroborate **22a**, **b** und **21** unter Freisetzung von Äthylmercaptan mit methylenaktiven Verbindungen, z. B. mit Malodinitril,  $\omega$ -Cyan-acetophenon und *N*-Methylrhodanin (Tabelle). Die Umsetzungen wurden in Eisessig/Pyridin vorgenommen. Nicht unvermutet beobachtet man dabei in geringem Ausmaß die Rückbildung des entsprechenden Thiathiophthens durch *S*-Äthyl-Spaltung.

Kondensationsprodukte der Dithiolium-Salze **22b**, **22c** und **21** mit CH-aciden Verbindungen

Dithiolium-Salz	CH-acide Komponente		R	Verbindung R' R'', R'''		Schmp.
<b>22b</b>	Malodinitril	<b>28a</b> ( <b>29a</b> )	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	CN, CN	$180 - 180.5^\circ$
<b>22c</b>	Malodinitril	<b>28b</b> ( <b>29b</b> )	$\text{C}_6\text{H}_5$	CN	CN, CN	$115 - 117^\circ$
<b>21</b>	Malodinitril	<b>30a</b> ( <b>31a</b> )	—	—	CN, CN	$176 - 177^\circ$
<b>22b</b>	<i>N</i> -Methylrhodanin	<b>28c</b> ( <b>29c</b> )	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	—SC(S)N(CH <sub>3</sub> )CO —	$186 - 188^\circ$
<b>21</b>	<i>N</i> -Methylrhodanin	<b>30b</b> ( <b>31b</b> )	—	—	—SC(S)N(CH <sub>3</sub> )CO —	$169 - 171^\circ$
<b>22b</b>	$\omega$ -Cyan-acetophenon	<b>28d</b> ( <b>29d</b> )	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	CN, $\text{COC}_6\text{H}_5$	$177 - 178^\circ$
<b>21</b>	<i>p</i> -Chlor- $\omega$ -cyan-acetophenon	<b>30c</b> ( <b>31c</b> )	—	—	CN, $\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}(p)$	$177 - 179^\circ$



Wir formulieren die Kondensationsprodukte als Allyliden-Derivate **28** bzw. **29** von 1,2-Dithiolen. Die UV-Spektren der Beispiele **28** bzw. **29a, b** sind denen der isomeren 1,3-Dithiol-Abkömmlinge **30** bzw. **31a, b**, an deren Struktur nicht zu zweifeln ist, so ähnlich, daß die von vornherein nicht wahrscheinliche Dihydrothiophen-Struktur **32** sicher auszuschließen ist (Abbild. 3).



Abbild. 3. UV-Spektren von 5-Phenyl-3-[2-phenyl-3,3-dicyan-allyliden]-1,2-dithiol (**28a** bzw. **29a**) und 4(5)-Phenyl-2-[2-phenyl-3,3-dicyan-allyliden]-1,3-dithiol (**30a** bzw. **31a**) sowie von 3-Methyl-5-[ $\alpha$ -(5-phenyl-1,2-dithiolylden-(3)-methyl)-benzyliden]-rhodanin (**28c** bzw. **29c**) und 3-Methyl-5-[ $\alpha$ -(4(5)-phenyl-1,3-dithiolylden-(2)-methyl)-benzyliden]-rhodanin (**30b** bzw. **31b**) in Chloroform

Die Untersuchung wurde durch eine Sachbeihilfe der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert. Herrn *H. Huber* und Fräulein *H. Görling* verdanken wir die Aufnahmen der UV- und PMR-Spektren, Herrn *H. Schulz* und Frau *L. Schwarz* einen Teil der Mikroanalysen.

## Beschreibung der Versuche\*)

A. *Hydrazon aus 2-Methyl-5-phenyl-6a-thia-thiophthen (8)* (A. Grimm): 0.5 g (2 mMol) **8** wurden in 50 ccm Dioxan und 100 ccm Äthanol mit 10 ccm wasserfreiem Hydrazin 5 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, bis die Farbe der Lösung hellgelb geworden war. Dann wurde i. Vak. eingeeengt und wenig Wasser zugegeben. Die ausgeschiedenen Kristalle (0.4 g, ca. 80%) schmolzen aus Äthanol bei 142°.

$C_{12}H_{12}S_2N_2$  (248.2) Ber. C 58.06 H 4.84 N 11.30 S 25.84  
Gef. C 58.34 H 5.14 N 11.23 S 25.98

IR (KBr):  $\nu_{CN}$  1530/cm.

B. *5-Methyl-3-[2-äthylmercapto-propenyl]-1,2-dithiolium-fluoroborat (22a)*: 0.50 g (2.8 mMol) *2,5-Dimethyl-6a-thia-thiophthen (9b)* und 0.50 g (2.8 mMol) *Triäthylxonium-fluoroborat* wurden in 10 ccm absol. Äthylchlorid 10 Min. unter Rückfluß erhitzt; rascher Farbumschlag von Orange nach Gelb. Nach Verdampfen des Äthylchlorids blieb eine orange-farbene Schmiere zurück, die beim Anreiben mit Essigester durchkristallisierte: 0.70 g (86%) braune Nadelchen, Schmp. 94–95° (aus viel Essigester).

$C_9H_{13}S_3]BF_4$  (304.2) Ber. C 35.54 H 4.31 S 31.62 Gef. C 35.55 H 4.43 S 31.45  
UV (Chloroform):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 244 (9980); 294 (6660); 446 nm (30000).

*5-Phenyl-3-[ $\beta$ -äthylmercapto-styryl]-1,2-dithiolium-fluoroborat (22b)*: 1.20 g (3.8 mMol) *2,5-Diphenyl-6a-thia-thiophthen (9c)* und 0.80 g (4.6 mMol) *Triäthylxonium-fluoroborat* wurden in 20 ccm absol. Äthylchlorid kurz zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung schlug schnell von Violett nach Orange um. Es wurde wie vorher eine rote Substanz erhalten, die beim Anreiben mit Essigester durchkristallisierte: 1.40 g (85%) rotes Pulver; aus viel Essigester rote Nadelchen vom Schmp. 143–145°.

$C_{19}H_{17}S_3]BF_4$  (428.4) Ber. C 53.27 H 4.00 S 22.46 Gef. C 53.50 H 4.13 S 22.17

*5-Phenyl-3-[ $\beta$ -äthylmercapto- $\alpha$ -cyan-styryl]-1,2-dithiolium-fluoroborat (22c)*: 3.00 g (8.9 mMol) *2,5-Diphenyl-3-cyan-6a-thia-thiophthen (15a)* und 3.00 g (17.4 mMol) *Triäthylxonium-fluoroborat* wurden in 100 ccm absol. Äthylchlorid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nur langsam verfärbte sich die Lösung nach Orange. Nach dem Abkühlen wurde vom nichtumgesetzten Thiathiophthen abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und die hinterbleibende Schmiere mit 70 ccm Essigester ausgekocht: 1.80 g (45%), aus Essigester rote Blättchen, Schmp. 138–140°.

$C_{20}H_{16}NS_3]BF_4$  (453.4) Ber. C 52.98 H 3.53 N 3.09 S 21.22  
Gef. C 52.92 H 3.73 N 2.93 S 21.04

*5-Methyl-3-[2-phenylimino-propyliden]-1,2-dithiol (10b)*: 1.0 g (3.3 mMol) des Salzes **22a** wurden in 25 ccm Äthanol in der Wärme gelöst und mit 1 ccm Anilin versetzt. Nach 10 Min. Erwärmen auf dem Wasserbad war die Reaktion beendet. Nach Ausfällen mit Wasser wurde das stark verunreinigte Produkt mit Chloroform an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) chromatographiert, wobei nur die gewünschte Substanz die Säule rasch passierte: 0.58 g (72%) lange gelbe Nadeln, Schmp. 115–117° (Äthanol).

$C_{13}H_{13}NS_2$  (247.4) Ber. C 63.11 H 5.30 N 5.66 S 25.92  
Gef. C 63.28 H 5.33 N 5.48 S 26.12

UV (Chloroform):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 250 (32100); 420 nm (13900).

\*) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

PMR (CDCl<sub>3</sub>): Die Signale der beiden Methylgruppen erscheinen bei  $\tau$  7.78 und 7.46, das eines Gerüstprotons bei 3.16, während das zweite vom komplizierten Multiplett der Phenylprotonen überlagert wird. Flächenverhältnis: 3 : 3 : 1 : 6. Im Temperaturbereich von  $-60^\circ$  bis  $+20^\circ$  in CDCl<sub>3</sub> bzw. von  $+20^\circ$  bis  $+120^\circ$  in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO ändern sich weder die Struktur des Spektrums noch die chemische Verschiebung der Signale.

*5-Phenyl-3-[2-phenylimino-2-phenyl-äthyliden]-1,2-dithiol (10c)*: 0.65 g (1.52 mMol) **22b** wurden in 10 ccm Eisessig warm gelöst und mit 1 ccm *Anilin* versetzt, wobei sofort intensiver Mercaptan-Geruch zu bemerken war. Das Gemisch wurde 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, abgekühlt und mit wenig Wasser versetzt: 0.49 g (85%) lange hellgelbe Nadeln, Schmp. 164–166° (n-Butylacetat).

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub> (371.5) Ber. C 74.36 H 4.61 N 3.78 S 17.26

Gef. C 74.15 H 4.58 N 3.58 S 17.46

Mol.-Gew. 378 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>)

UV (Chloroform):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 246 (43700); 459 nm (19300).

*5-Phenyl-3-[2-phenylimino-2-phenyl-1-cyan-äthyliden]-1,2-dithiol (16a)*: 0.30 g (0.66 mMol) **22c** wurden in 10 ccm Eisessig warm gelöst und mit 1 ccm *Anilin* versetzt, wobei unter Mercaptan-Entwicklung Farbumschlag nach Gelb zu beobachten war. Die beim Abkühlen einsetzende Kristallisation wurde durch Zugabe von Wasser vervollständigt: 0.21 g (81%) lange orangefarbene Nadeln, Schmp. 217–219° (Eisessig).

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (396.5) Ber. C 72.70 H 4.07 N 7.06 S 16.17

Gef. C 73.11 H 4.26 N 7.26 S 16.32

UV (Chloroform):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 242 (47900); 302 (21200); 450 nm (18700). Der Kurvenhabitus ist dem von **10c** außerordentlich ähnlich.

*5-[4-Chlor-phenyl]-3-[2-phenylimino-2-phenyl-1-cyan-äthyliden]-1,2-dithiol (16b)*: 1.75 g (4.7 mMol) des *Thiathiophthens 15b*<sup>12)</sup> wurden mit 0.92 g (5.2 mMol) *Triäthylxonium-fluoroborat* in 50 ccm absol. Äthylenchlorid 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen wurde die Schmiere in Eisessig aufgenommen und mit 2 ccm *Anilin* versetzt. Wie bei **16a** 1.40 g (74%) kleine orangefarbene Nadelchen, Schmp. 213–214°.

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (431.0) Ber. C 66.88 H 3.52 N 6.50 S 14.88

Gef. C 66.56 H 3.44 N 6.39 S 14.90

*5-[4-Chlor-phenyl]-3-[2-phenylimino-2-p-tolyl-1-cyan-äthyliden]-1,2-dithiol (16c)*: 1.20 g (3.1 mMol) **15c**<sup>12)</sup> und 0.62 g (3.6 mMol) *Triäthylxonium-fluoroborat* wurden in 80 ccm absol. Äthylenchlorid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Eindampfen wurde die zurückbleibende Schmiere in 20 ccm Eisessig aufgenommen und in der Wärme mit 3 ccm *Anilin* versetzt. Wie vorher erhielt man 1.00 g (71%) kleine orangefarbene Nadeln, Schmp. 233 bis 235° (n-Butylacetat).

C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (445.0) Ber. C 67.47 H 3.85 N 6.30 S 14.41

Gef. C 67.12 H 3.90 N 6.34 S 15.04

*5-Methyl-3-acetyliden-1,2-dithiol (7b)*: 0.40 g (2.4 mMol) des *Azomethins 10b* in 5 ccm Äthanol wurden mit 5 ccm konz. Salzsäure übergossen und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei die Mischung sofort rot wurde. Nach Zugabe von 20 ccm Wasser wurde 2 Tage im Kühlschrank aufbewahrt: 0.19 g (70%), aus Cyclohexan lange gelbe Nadeln vom Schmp. 102–103°. Nach Schmp. und IR-Spektrum (KBr) identisch mit einem aus 2,5-Dimethylthiathiophthen und konz. Schwefelsäure dargestellten Oxodisulfid-Präparat<sup>13,14)</sup>.

<sup>12)</sup> Dissertat. R. Wiedenmann, Univ. München 1966.

<sup>13)</sup> F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1633 (1925).

<sup>14)</sup> G. Traverso, Ann. Chimica **44**, 1027 (1954).

**5-Phenyl-3-phenacyliden-1,2-dithiol (7c):** 0.30 g des *Azomethins 10c* in 5 ccm Äthanol wurden mit 10 ccm *konz. Salzsäure/Wasser* (1:1) 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Wie vorher 0.22 g (90%), aus Isopropylalkohol große orangefarbene Blättchen, Schmp. 130 – 131.5°.

Das Produkt erwies sich nach Schmp. und IR-Spektrum (KBr) als identisch mit einem aus **9c** mit konz. Schwefelsäure erhaltenen Präparat<sup>13,14</sup>.

**Rückschwefelung zu 2,5-Diphenyl-6a-thia-thiophthen (9c):** 0.20 g (1.1 mMol) *Oxodisulfid 7c* in 10 ccm Xylol wurden nach Zugabe von 1 g  $P_4S_{10}$  10 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung schnell violett färbte. Es wurde heiß filtriert, das Xylol abdestilliert und hierauf die Substanz aus dem Xylol-Extrakt in absol. Chloroform aufgenommen und an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) chromatographiert: 0.17 g (81%) vom Schmp. 162 – 163° (n-Butylacetat); nach Schmp. und IR-Spektrum (KBr) identisch mit **9c**<sup>14</sup>.

**5-Phenyl-3-[ $\alpha$ -cyan-phenacyliden]-1,2-dithiol (17):** 0.65 g (1.64 mMol) des *Azomethins 16a* wurden in einer Mischung von 40 ccm *Eisessig* und 20 ccm *konz. Salzsäure* 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fielen 0.45 g (86%) einer Substanz aus, die an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) in Chloroform chromatographiert wurden. Aus dem Eluat lange gelbe Nadeln, Schmp. 196 – 197° (Eisessig); identisch mit dem durch Kondensation von  $\omega$ -Cyan-acetophenon und S-Methyl-5-phenyl-trithionium-jodid erhaltenen Oxodisulfid<sup>6)</sup> (Schmp., Mischprobe und IR-Spektrum (KBr)).

**Rückschwefelung zu 2,5-Diphenyl-3-cyan-6a-thia-thiophthen (15a):** 0.70 g (2.2 mMol) *Oxodisulfid 17* und 1.0 g  $P_4S_{10}$  wurden 5 Min. in Diglyme gekocht. Nach dem Dekantieren der noch heißen Lösung kristallisierte beim Erkalten eine Substanz aus, die aus Eisessig umgelöst wurde: 0.65 g (88%) rote Nadeln, Schmp. 214 – 215°; identisch mit **15a**<sup>6)</sup> (Mischprobe, IR-Spektrum (KBr)).

**4(5)-Phenyl-2-[ $\beta$ -äthylmercapto-styryl]-1,3-dithiolium-fluoroborat (21):** 1.00 g (3.2 mMol) **4(5)-Phenyl-2-thiophenacyliden-1,3-dithiol (18)**<sup>6a)</sup> wurden mit 0.65 g (3.7 mMol) *Triäthylloxonium-fluoroborat* in 25 ccm Methylenchlorid 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Die nach dem Eindampfen zurückbleibende Schmiere wurde aus heißem Eisessig umgelöst: 1.20 g (75%) eines roten Pulvers. Wiederholt aus Essigester umkristallisiert, rote Nadelchen, Schmp. 111 – 112°.

$C_{19}H_{17}S_3]BF_4$  (428.4) Ber. C 53.27 H 4.00 S 22.46 Gef. C 53.09 H 3.83 S 22.32

**4(5)-Phenyl-2-[2-phenylimino-2-phenyl-äthyliden]-1,3-dithiol (19):** 0.15 g (0.3 mMol) **21** wurden unter schwachem Erwärmen in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 0.5 ccm *Anilin* versetzt. Unter Mercaptan-Freisetzung schlug die Farbe der Lösung sofort nach Gelb um. Beim Einrühren der Lösung in Wasser fielen 0.12 g (93%) einer gelben Substanz aus; aus Äthanol schillernde gelbe Blättchen, Schmp. 138 – 139.5°.

$C_{23}H_{17}NS_2$  (371.5) Ber. C 74.36 H 4.61 N 3.78 S 17.26

Gef. C 74.51 H 4.61 N 4.01 S 17.34

UV (Chloroform):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 245 (31000); 408 nm (21600).

**4(5)-Phenyl-2-phenacyliden-1,3-dithiol (20):** 0.40 g (1.1 mMol) des *Anils 19* in 5 ccm Äthanol wurden mit 20 ccm *Wasser* und 5 ccm *konz. Salzsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Nach chromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) mit Chloroform wurde aus Äthanol umgelöst: gelbe Blättchen vom Schmp. 119 – 125°.

$C_{17}H_{12}OS_2$  (296.4) Ber. C 68.88 H 4.08 S 21.63

Gef. C 68.52 H 4.23 S 21.48

Mol.-Gew. 297 (osmometr. in Chloroform)

UV (Chloroform):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 238 (19200); 335 (3900); 418 nm (31200).

Der unscharfe Schmp. legte ein *cis/trans*-Isomeren-Gemisch nahe, was durch das PMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) bestätigt wurde: Die Phenyl-Protonen erscheinen in Form komplizierter Multipletts zwischen  $\tau$  2.05–2.57 und überlagern das Signal des exocyclischen Gerüstprotons, während sich das Signal des ringständigen Protons bei  $\tau$  3.14 in Form eines Dubletts findet (Flächenverhältnis 11 :  $1/2$  :  $1/2$ ).

C. 5-Phenyl-3-[2-phenyl-3,3-dicyan-allyliden]-1,2-dithiol (**28a** bzw. **29a**): 0.70 g (1.6 mMol) **22b** und 0.11 g (1.7 mMol) *Malodinitril* wurden in 15 ccm Eisessig und 2 ccm Pyridin 15 Min. zum Sieden erhitzt. Unter Mercaptan-Entwicklung wurde die Lösung tief violett. Nach Abkühlen und Wasserzusatz schieden sich fast schwarze Kristalle aus. Nach Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) in Chloroform wurde eine dunkelblaue Zone, die sehr langsam wanderte, durch Zerlegen der Säule isoliert und daraus durch Eluieren mit Chloroform/Methanol (1:1) 0.32 g (56%) einer Substanz gewonnen; aus Isopropylalkohol lange dunkelgrüne Nadeln, Schmp. 180–180.5°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$  (344.5) Ber. C 69.73 H 3.52 N 8.16 S 18.62  
Gef. C 70.04 H 3.54 N 8.46 S 18.75

UV (Chloroform):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 330 (15 500); 534 nm (33 000).

5-Phenyl-3-[2-phenyl-1,3,3-tricyan-allyliden]-1,2-dithiol (**28b** bzw. **29b**): 0.60 g (1.3 mMol) **22c** und 0.10 g (1.5 mMol) *Malodinitril* wurden wie oben behandelt: 0.31 g (63%), aus n-Butylacetat braune Blättchen, Schmp. 115–117°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2$  (396.5) Ber. C 68.26 H 3.00 N 11.38 S 17.35  
Gef. C 68.59 H 3.10 N 11.46 S 17.51

4(5)-Phenyl-2-[2-phenyl-3,3-dicyan-allyliden]-1,3-dithiol (**30a** bzw. **31a**): 0.50 g (1.2 mMol) **21** und 80 mg *Malodinitril* wurden in 20 ccm Äthanol gelöst und mit 3 ccm Pyridin 6 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben wurden 0.31 g (75%) eines Produkts erhalten, das aus Äthanol rote Nadeln bildete, Schmp. 176–177°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$  (344.5) Ber. C 69.73 H 3.52 N 8.16 S 18.62  
Gef. C 69.80 H 3.53 N 8.49 S 18.73

UV (Chloroform):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 251 (16 600); 308 (6 300); 492 nm (46 600).

IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}$  2210/cm.

3-Methyl-5-[ $\alpha$ -(5-phenyl-1,2-dithiolylyden-(3)-methyl)-benzyliden]-rhodanin (**28c** bzw. **29c**): 0.70 g (1.6 mMol) **22b** und 0.25 g (1.7 mMol) *N-Methyl-rhodanin* wurden in 15 ccm Eisessig mit 2 ccm Pyridin 30 Min. gekocht. Unter  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ -Entwicklung schlug die Farbe der Lösung nach Dunkelblau um. Nach Aufarbeitung wie oben erbrachte 0.41 g (58%) eines tieffarbigem Produkts, aus Eisessig grüne Nadeln, Schmp. 186–188°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NOS}_4$  (425.4) Ber. C 59.28 H 3.56 N 3.30 S 30.15  
Gef. C 59.20 H 3.71 N 3.22 S 30.03

UV (Chloroform):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 242 (22 300); 321 (15 000); 572 nm (41 500).

3-Methyl-5-[ $\alpha$ -(4(5)-phenyl-1,3-dithiolylyden-(2)-methyl)-benzyliden]-rhodanin (**30b** bzw. **31b**): 0.45 g (1.1 mMol) **21** und 0.16 g (1.1 mMol) *N-Methyl-rhodanin* wurden in 15 ccm Eisessig mit 3 ccm Pyridin 1 Stde. gekocht, wobei die Lösung unter Mercaptan-Entwicklung tief violett wurde. Die Aufarbeitung wie oben erbrachte 0.30 g (69%) tief farbiges Produkt, aus n-Butylacetat kleine grüne Nadeln, Schmp. 169–171°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NOS}_4$  (425.4) Ber. C 59.28 H 3.56 N 3.30 S 30.15  
Gef. C 59.13 H 3.60 N 3.36 S 30.34

UV (Chloroform):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 338 (7 900); 542 nm (54 400).

IR (KBr):  $\nu_{\text{CO}}$  1670/cm.

5-Phenyl-3-[2-phenyl-3-benzoyl-3-cyan-allyliden]-1,2-dithiol (**28d** bzw. **29d**): 1.20 g (2.8 mMol) **22b** und 0.41 g (2.8 mMol) *ω*-Cyan-acetophenon in 20 ccm Äthanol wurden in der Siedehitze mit 2 ccm Pyridin versetzt. Unter C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH-Entwicklung färbte sich die Lösung rot. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß wurde das Äthanol abgezogen und aufgearbeitet wie oben: 0.55 g (46%) einer Substanz, die aus Isopropylalkohol dunkelgrüne Nadelchen bildete, Schmp. 177–178°.

C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>NOS<sub>2</sub> (423.5) Ber. C 73.74 H 4.05 N 3.31 Gef. C 73.87 H 4.28 N 3.11

IR (KBr): νCO 1638; νCN 2200/cm.

4(5)-Phenyl-2-[2-phenyl-3-(4-chlor-benzoyl)-3-cyan-allyliden]-1,3-dithiol (**30c** bzw. **31c**): 0.30 g (0.7 mMol) **21** und 0.13 g (0.7 mMol) *p*-Chlor-*ω*-cyan-acetophenon wurden in 10 ccm Eisessig mit 2 ccm Pyridin 45 Min. gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung 0.23 g (72%) braune Kristalle; aus Isopropylalkohol braune Nadeln, Schmp. 177–179°.

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>ClNOS<sub>2</sub> (458.0) Ber. C 68.18 H 3.52 N 3.06 S 14.00

Gef. C 68.40 H 3.63 N 3.08 S 14.14

UV (Chloroform): λ<sub>max</sub> (ε) 295 (10000); 534 nm (40500).

IR (KBr): νCO 1638; νCN 2200/cm.

[378/68]