

Rolf Huisgen und Wilhelm Mack<sup>1)</sup>

1.3-Dipolare Cycloadditionen, 67<sup>2)</sup>

## Reaktionen der Nitriloxide mit Thiocarbonylverbindungen<sup>3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D-8 München 2, Karlstraße 23

(Eingegangen am 10. April 1972)

Die Anlagerung der *in situ* freigesetzten aromatischen und aliphatischen Nitriloxide an CS-Doppelbindungen macht 1.4.2-Oxathiazole bequem zugänglich. Thioketone, Dithiocarbonsäureester, Thioncarbonsäureester, Thioamide, Trithiokohlensäureester und Thionkohlen-säure-Derivate sind aktive Dipolarophile gegenüber Nitriloxiden. Die 1.4.2-Oxathiazole zerfallen bei 80–140° — die 5-amino-substituierten schon bei Raumtemperatur — in Senföle und die der eingesetzten Thiocarbonylverbindung entsprechende Carbonylverbindung.

1.3-Dipolar Cycloadditions, 67<sup>2)</sup>

### Reactions of Nitrile Oxides with Thiocarbonyl Compounds<sup>3)</sup>

The *in situ* addition of aromatic and aliphatic nitrile oxides to C=S double bonds makes 1,4,2-oxathiazoles easily accessible. Thioketones, dithiocarboxylic esters, thioncarboxylic esters, thioamides, trithiocarbonates and thioncarboxylic acid derivatives are active dipolarophiles towards nitrile oxides. The 1,4,2-oxathiazoles decompose at 80–140° — the 5-amino-substituted ones already at room temperature — to produce isothiocyanates and the carbonyl compounds which correspond to the thiocarbonyl starting material.

*Musante*<sup>4)</sup> setzte Benzhydroximsäure-chlorid mit Kaliumrhodanid um; die Bildung des 3-Phenyl-5-imino-1.4.2-oxathiazols wurde über Benzhydroximsäure-rhodanid als Zwischenstufe formuliert. Es könnte sich aber auch um eine Cycloaddition des Benzonitriloxids an freien Rhodanwasserstoff handeln. Die Anlagerung der Nitriloxide an Thiocarbonylverbindungen macht die bisher nahezu unbekanntenen 1.4.2-Oxathiazole leicht zugänglich.

### A. Thioketone

Setzte man aus Benzhydroximsäure-chlorid (1) in Äther in Gegenwart von *Thio-benzophenon* durch Zutropfen von Triäthylamin das Benzonitriloxid (2) langsam frei, dann vollzog sich die Cycloaddition des 1.3-Dipols an die CS-Doppelbindung unter

1) Versuche *W. Mack*, Univ. München 1959/60.

2) 66. Mitteil.: *R. Huisgen* und *W. Mack*, Chem. Ber. 105, 2805 (1972), vorstehend.

3) Vorläufige Mitteil.: *R. Huisgen*, *W. Mack* und *E. Anneser*, Angew. Chem. 73, 656 (1961).

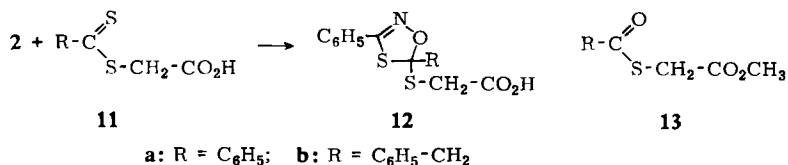
4) *C. Musante*, Gazz. chim. ital. 68, 331 (1938).



1.3.4-Dioxazolone-(2) **9** zu Arylisocyanat + CO<sub>2</sub> passiert nicht, wie ursprünglich vermutet<sup>7)</sup>, die Ketoazen-Stufe<sup>8)</sup>. Auch die thermische Spaltung von **10**, aus Benzonitriloxid und Methyl-triphenylphosphoran hervorgehend, zu *N*-Phenyl-ketenimin und Triphenylphosphin-oxid<sup>9)</sup> bietet eine formale Analogie. Dies gilt auch für die schon bei 80° vollständige Spaltung von 1.2.4.5P<sup>V</sup>-Oxadiazaphospholen in Carbodiimide und Phosphinoxide<sup>10)</sup>.

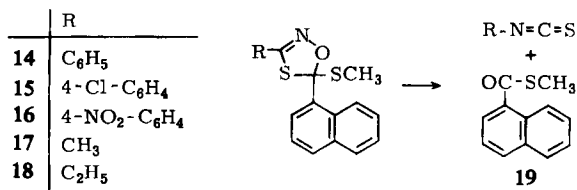
## B. Dithiocarbonsäureester

Im Gegensatz zu Carbonsäureestern sind Thioncarbonsäure- und Dithiocarbonsäureester aktive Dipolarophile. Die Umsetzung einer bei -20° in Äther bereiteten Lösung des Benzonitriloxids mit der äquivalenten Menge *Dithiobenzoessäure*-[carboxymethylester] (**11a**) oder *Dithiophenyllessigsäure*-[carboxymethylester] (**11b**) erbrachte zu 94% bzw. 84% die Cycloaddukte **12a** und **12b**.



Die mit Diazomethan erhaltenen Methylester der Addukte **12a** und **12b** zerfielen bei 110° in Phenylsenföle und die *S*-Acyl-thioglykolsäure-methylester **13a,b**, die mit unabhängig synthetisierten Präparaten verglichen wurden.

Bei der Reaktion mit *Dithionaphthoesäure*-(1)-methylester wurde das Nitriloxid variiert (Tab.). Aromatische Nitriloxide setzte man in situ aus der ätherischen Lösung äquivalenter Mengen von Hydroximsäurechlorid und Dipolarophil durch Einrühren von Triäthylamin um. Acetonitriloxid und Propionitriloxid, nach *Mukaiyama* und *Hoshino*<sup>11)</sup> aus Nitroäthan bzw. Nitropropan mit Phenylisocyanat unter Triäthylamin-Katalyse erzeugt, reagierten in situ mit dem Dithiocarbonsäureester. Die Thermolyse der Addukte **14**–**18** ergab die entsprechenden Senföle und Thionaphthoesäure-*S*-methylester (**19**) in hoher Ausbeute.



## C. Thioncarbonsäureester und Thioamide

Das aus *Thionbenzoessäure*-äthylester und 4-Nitro-benzonitriloxid bereitete Addukt **20** zerfiel am Schmelzpunkt 96° stürmisch in Äthylbenzoat (87%) und 4-Nitro-phenyl-

<sup>7)</sup> J. Sauer und K. K. Mayer, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 319.

<sup>8)</sup> J. Sauer und K. K. Mayer, unveröffentlicht; vgl. Dissertation K. K. Mayer, Univ. München 1968, S. 40.

<sup>9)</sup> R. Huisgen und J. Wulff, Chem. Ber. **102**, 1833 (1969).

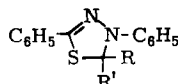
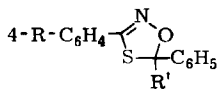
<sup>10)</sup> R. Huisgen und J. Wulff, Chem. Ber. **102**, 1848 (1969).

<sup>11)</sup> T. Mukaiyama und T. Hoshino, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5339 (1960).

senfö (90%). Bezeichnenderweise ließen sich die Addukte **21** und **22** aus *N,N*-Dimethyl-thiobenzamid und **2** bzw. 4-Nitro-benzonitriloxid gar nicht mehr fassen. Schon bei Raumtemperatur erlitten sie den Zerfall in Senfö (90%) und *N,N*-Dimethylthiobenzamid. Vermutlich steigt die Zerfallsgeschwindigkeit der 1.4.2-Oxathiazole mit der Mesomerieenergie der entstehenden Carbonylverbindungen.

Tabelle. 1.4.2-Oxathiazole aus Nitriloxiden und Thiocarbonylverbindungen

$R^1 - C \equiv N^{\oplus} - O^{\ominus}$ R <sup>1</sup>	$R^2 - C(=S) - R^3$ R <sup>2</sup> R <sup>3</sup>	% Ausb.	1.4.2-Oxathiazol Zers.-P. (Schmp.)	Formel
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65	(110°)	<b>4</b>
4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	103-106°	<b>6</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	94	116°	<b>12a</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	84	94-96°	<b>12b</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	α-Naphthyl	47	107-108°	<b>14</b>
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	α-Naphthyl	76	124-125°	<b>15</b>
4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	α-Naphthyl	86	143-144°	<b>16</b>
CH <sub>3</sub>	α-Naphthyl	49	(85-86°)	<b>17</b>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	α-Naphthyl	31	(67-68°)	<b>18</b>
4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45	96-97°	<b>20</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	97	82-83°	<b>24</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92	77-79°	<b>25</b>



	R	R'
<b>20</b>	NO <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>21</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>22</b>	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

**23**

Auch *Diphenylnitrilimin* lagert sich an die CS-Doppelbindung an, und zwar mit gleicher Orientierung<sup>12)</sup>. Die dabei gebildeten 2.3-Dihydro-1.3.4-thiadiazole **23** sind auch dann stabil, wenn Thionbenzoesäureester, *N,N*-Dimethyl-thiobenzamid oder *N,N*-Dimethylthiocarbaminsäure-*O*-äthylester als Dipolarophile dienten. Die dritte Klasse von Nitriliumbetainen, die *Nitril-ylide*, addieren sich ebenfalls leicht an Thiocarbonylverbindungen unter Bildung von Δ<sup>2</sup>- und Δ<sup>3</sup>-Thiazolinen<sup>13)</sup>.

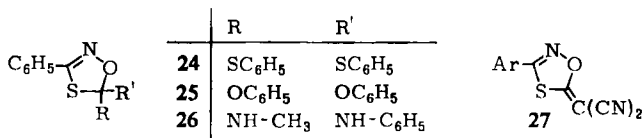
#### D. Thionkohlen säure-Derivate

Diphenyl-trithiocarbonat sowie Diphenyl-thioncarbonat traten mit in situ freigesetztem **2** zu den Addukten **24** und **25** in 97- bzw. 92proz. Ausbeute zusammen. Die hohe dipolarophile Aktivität des Diphenyl-trithiocarbonats machte das Arbeiten mit geringer Stationärkonzentration an **2** entbehrlich; kristallisiertes **2** ergab in der Acetonlösung eines Äquivalents des Dipolarophils 71% **24**. Die Thermolyse von **24**

<sup>12)</sup> R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 (1962).

<sup>13)</sup> K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. J. Sturm, Chem. Ber. **105**, 1307 (1972).

und **25** in Phenylsenföl und das O-Analoge des Dipolarophils vollzog sich bei 90–110°. *N*-Methyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff lieferte statt des erwarteten Benzonitriloxid-Addukts **26** sogleich die Spaltprodukte, Phenylsenföl und *N*-Methyl-*N'*-phenyl-harnstoff.



Im Anschluß an unsere Kurzzmitteilung<sup>3)</sup> wurden weitere Additionen von **2** an Thiokohlensäure-Derivate beschrieben. *Dornow* und *Fischer*<sup>14)</sup> erhielten aus **1** und Dithiocarbaminsäuremethylester 2-Anilino-5-methylmercapto-1.3.4-thiadiazol als Ergebnis einer vielstufigen Reaktionsfolge; die Bildung eines 1.4.2-Oxathiazols und dessen Senföl-Zerfall wurden als erste Stufen diskutiert. *Noel* und *Vialle*<sup>15)</sup> lagerten **1** an 5-Aryl-1.3.4-dithiazol-thione-(2) zu Spiroheterocyclen an, die beim Erhitzen unter Phenylsenföl-Abgabe in 1.3.4-Dithiazol-one-(2) übergehen. 2.4.6-Trimethyl-benzonitriloxid ergab mit Schwefelkohlenstoff bei 80–90° über ein nicht isolierbares Spiro-bisaddukt hinweg Senföl und 3-Mesityl-1.4.2-oxathiazol-on-(5)<sup>16)</sup>. Schließlich sei, wenngleich nicht streng hierher gehörend, die Cycloaddition aromatischer Nitriloxide an die CS-Bindung des Dicyan-thioketens zu **27** erwähnt<sup>17)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Förderung des Arbeitsprogramms. Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* gilt unser Dank für die Ausführung der Mikroanalysen.

## Beschreibung der Versuche

### Thioketone

**3.5.5-Triphenyl-1.4.2-oxathiazol (4)**: In die gerührte Lösung von 5.00 g (32.4 mMol) *Benzhydroximsäure-chlorid (1)*<sup>18)</sup> und 15 g *Thiobenzophenon*<sup>19)</sup> in 70 ccm absol. Äther ließ man in 15 Min. bei Raumtemp. 5.0 ccm (36 mMol) *Triäthylamin* in 20 ccm Äther einfließen. Nach Absaugen des Triäthylammoniumchlorids schieden sich beim Aufbewahren im Kühlschrank 10.8 g Addukt, vermischt mit dimerem Thiobenzophenon, ab; Roh-Schmp. 95–101°. Bei der Destillation unter 0.01 Torr ging bei 100° blaues Thiobenzophenon über; bei 130 bis 150° folgte das farblose **4**, aus Äthanol Schmp. 110°. Ausb. 65%. Rosafärbung beim Aufbewahren am Licht.

IR (KBr): Eine mittelstarke Bande bei 1552/cm ist wohl der CN-Doppelbindung oder dem Oxathiazol-System als Ringschwingung zuzuordnen. Sie fand sich bei den 1.4.2-Oxathiazolen der Tab. bei 1533–1552/cm allerdings nur, wenn die 3-Stellung einen konjugationsfähigen Substituenten trägt. Bei den Verbindungen **23** trat eine analoge Absorption bei 1550–1561/cm auf<sup>12)</sup>. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging (immer fallender Intensität) 680, 748; N–O (?) 854; weitere starke Absorptionen bei 915, 960, 1180, 1279, 1455, 1498/cm.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NOS (317.4) Ber. C 75.68 H 4.76 N 4.41 S 10.10  
Gef. C 76.01 H 4.96 N 4.63 S 10.63

<sup>14)</sup> *A. Dornow* und *K. Fischer*, Chem. Ber. **99**, 72 (1966).

<sup>15)</sup> *D. Noel* und *J. Vialle*, Bull. Soc. chim. France **1967**, 2239.

<sup>16)</sup> *W. O. Foye* und *J. M. Kauffmann*, J. org. Chemistry **31**, 2417 (1966).

<sup>17)</sup> *K. Dickoré* und *R. Wegler*, Angew. Chem. **78**, 1023 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 970 (1966).

<sup>18)</sup> *A. Werner* und *H. Buss*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2193 (1894).

<sup>19)</sup> *H. Staudinger* und *H. Freudenberg*, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1576 (1928).

Beim Kochen mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in verd. äthanolisch-wäßr. Schwefelsäure blieb **4** unverändert. Nach kurzem Erwärmen mit 98proz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser ließ sich mit dem Carbonylreagens reichlich Benzophenon-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] fällen.

3,5,5-Triphenyl-1,4,2-oxathiazol-4-oxid (**5**): Aus **4** mit Kaliumpermanganat in kaltem Eisessig; farblose Blättchen aus Äthanol, Schmp. 136°. Die stärkste Absorption des IR-Spektrums (KBr) bei 1065 wird der SO-Schwingung zugeschrieben.

$C_{20}H_{15}NO_2S$  (333.4) Ber. C 72.05 H 4.54 N 4.20 Gef. C 72.53 H 4.60 N 4.34

Unabhängige Synthese von **4**: Die rote Lösung von 4.24 g (20 mMol) Dithiobenzoessäure-[carboxymethylester] (**11a**)<sup>20</sup> und 2.20 g (40 mMol) Kaliumhydroxid in Wasser versetzte man mit 1.40 g (21 mMol) Hydroxylamin-hydrochlorid. Nach 30 Min. nahm man die als rotes Öl abgeschiedene Thiobenzhydroxamsäure (**3**)<sup>21</sup> in 20 ccm Äther auf und trocknete. Diese Lösung wurde mit 4.8 g (20 mMol) Benzophenon-dichlorid und 6.0 ccm (43 mMol) Triäthylamin in 50 ccm Äthanol gemischt und 2 Stdn. rückflußgekocht. Nach Abziehen des Solvens digerierte man den Rückstand mit Wasser und kristallisierte das Ungelöste aus Äthanol um. 1.3 g (21%) **4** mit Schmp. 108–110°; IR-Vergleich und Misch-Schmp. dienen der Identifizierung.

3-[4-Nitro-phenyl]-5,5-bis-[4-methoxy-phenyl]-1,4,2-oxathiazol (**6**): Der Lösung von 2.50 g (9.7 mMol) 4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon<sup>22</sup> und 2.10 g (10.5 mMol) 4-Nitro-benzhydroxamsäure-chlorid<sup>23</sup> in 40 ccm Benzol und 40 ccm Äther tropfte man in 30 Min. bei Raumtemp. 1.45 ccm (10.4 mMol) Triäthylamin in 20 ccm Benzol zu. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen wurde das Solvens i. Vak. entfernt. Der Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit Äther; aus Benzol kamen 2.2 g (60%) hellgelbe Kristalle mit Zers.-P. 103–106°. Rotviolette Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure.

IR (KBr): C=N 1540, NO<sub>2</sub> 1346 und 1512, C–O 1175 und 1252; N–O 849, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging 824, 854/cm.

Thermolyse von **6**: 500 mg zersetzten sich beim Erhitzen im Mikrokölbchen im 120°-Bad unter Aufschäumen. Die i. Vak. destillierten Produkte wurden in CCl<sub>4</sub> der quantitat. IR-Analyse unterworfen, wobei man mit künstlichen Mischungen authent. Produkte verglich: 187 mg (88%) 4-Nitro-phenylsenfö (Meßbanden 1347 und 2030/cm) und 275 mg (96%) 4,4'-Dimethoxy-benzophenon<sup>24</sup> (Meßbanden 1170 und 1655/cm).

### Dithiocarbonsäureester

5-[Carboxymethyl-mercapto]-3,5-diphenyl-1,4,2-oxathiazol (**12a**): Einer bei –20° aus 3.11 g (20.0 mMol) **1** und 2.8 ccm (20 mMol) Triäthylamin in 50 ccm Äther bereiteten 2-Lösung setzte man die rote, auf –10° vorgekühlte Lösung von 4.24 g (20.0 mMol) Dithiobenzoessäure-[carboxymethylester] (**11a**)<sup>20</sup> in 60 ccm Äther zu. Die fast völlig entfärbte Lösung ließ man auf Raumtemp. kommen, wusch mit Wasser, befreite vom Solvens und isolierte 6.20 g (94%) **12a** mit Zers.-P. 115°. Die aus Benzol umgelösten farblosen Kristalle schmolzen bei 116° und lösten sich in 2*n* NaOH.

$C_{16}H_{13}NO_3S_2$  (331.4) Ber. C 57.98 H 3.96 N 4.23 Gef. C 58.09 H 4.21 N 4.03

<sup>20</sup> A. Kjaer, Acta chem. scand. **4**, 1347 (1950).

<sup>21</sup> L. Cambi, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] **18**, I, 687 (1909), erhielt **3** aus Kaliumdithiobenzoat und Hydroxylamin-hydrochlorid als zersetzliches Öl; vgl. T. Bacchetti und A. Alemagna, Rend. Ist. lombardo Sci. **91**, 30 (1957), C. A. **52**, 11749 (1958).

<sup>22</sup> A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1375 (1928).

<sup>23</sup> H. Rheinboldt, Liebigs Ann. Chem. **451**, 164 (1927).

<sup>24</sup> H. Schnackenberg und R. Scholl, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 654 (1903).

*Thermolyse von 12a*: 700 mg (2.1 mMol) wurden mit *Diazomethan* in Äther verestert und nach Entfernen des Solvens auf 110° erhitzt. Fraktionierte Destillation gab 260 mg (91%) *Phenylsenfö*, aus dem mit Anilin 322 mg (67%) *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff (Schmp. 149–150°, Misch-Schmp.) erhalten wurden, und 410 mg (80%) *S-Benzoyl-thioglykolsäure-methylester (13a)*; IR (Film): C=O 1735, 1660/cm. Ein Vergleichspräparat stellte man aus Thioglykolsäure und Benzoylchlorid in Pyridin und nachfolgender Veresterung mit Diazomethan her; die IR-Spektren bewiesen die Identität.

*5-[Carboxymethyl-mercapto]-3-phenyl-5-benzyl-1.4.2-oxathiazol (12b)*: In die im –20°-Bad gerührte Lösung von 10.0 mMol **2**, wie vorstehend dargestellt, in 30 ccm Äther trug man in 8 Min. 2.28 g (10.4 mMol) *Dithiophenyllessigsäure-[carboxymethylester] (11b)*<sup>25)</sup> in 20 ccm Äther ein und rührte noch 1 Stde.; die Aufarbeitung wie oben erbrachte 2.90 g (84%) farblose Kristalle, Zers.-P. 94–96° (Cyclohexan).

IR (KBr): C=O 1702, OH breit 2600–3200, C=N 1537, N–O 875, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 685, 762, 697, 749/cm.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (345.4) Ber. C 59.11 H 4.38 N 4.06 Gef. C 59.19 H 4.29 N 3.95

*Thermolyse von 12b*: Der aus 500 mg (1.45 mMol) **12b** mit *Diazomethan* bereitete *Methylester* lieferte bei 110° und anschließender fraktionierter Destillation i. Vak. 104 mg (53%) *Phenylsenfö* und 240 mg (65%) *S-Phenylacetyl-thioglykolsäure-methylester (13b)*, IR-identisch mit einem aus Phenylacetylchlorid und Thioglykolsäure in Pyridin und Veresterung mit Diazomethan erhaltenen Produkt. Farbloses Öl mit Sdp.<sub>10</sub> 200° (Bad). IR (Film): C=O 1740, 1685/cm.

*5-Methylmercapto-3-phenyl-5-[naphthyl-(1)]-1.4.2-oxathiazol (14)*: Der Lösung von 3.11 g (20 mMol) **1** und 4.27 g (19.5 mMol) *Dithionaphthoesäure-(1)-methylester*<sup>26)</sup> in 40 ccm Äther wurden in 30 Min. 2.8 ccm (20 mMol) *Triäthylamin* in 20 ccm Äther bei Raumtemp. zugetropft, wobei die rote Lösung nahezu entfärbt wurde. Die übliche Aufarbeitung gab 3.1 g (47%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 107–108° (Äther).

IR (KBr): C=N 1539 (schw.), N–O 848, aromat. CH-Wagging 762, 769, 798, 685/cm.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NOS<sub>2</sub> (337.5) Ber. C 67.62 H 4.48 N 4.15 Gef. C 67.71 H 4.44 N 4.16

*Thermolyse von 14*: 0.78 g (2.3 mMol) zersetzten sich im Mikrokölbchen bei 110°/10 Torr unter Aufschäumen. Bis 140° gingen 0.27 g (86%) *Phenylsenfö* über, das mit Anilin als *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff, Schmp. 150–151°, identifiziert wurde. Bei 170–180° (Bad)/10 Torr folgten 0.44 g (94%) *Thionaphthoesäure-(1)-S-methylester (19)*<sup>27)</sup> als gelbes Öl, identisch mit einem aus Methylmercaptan und Naphthoyl-(1)-chlorid in Pyridin bereiteten Präparat; IR (Film): C=O 1665/cm. Versuche, eine evtl. Zwischenstufe der Phenylsenfö-Bildung dadurch abzufangen, daß man den Zerfall von **14** in Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder in Phenylisocyanat vornahm, waren nicht erfolgreich. Stets trat das Senfö auf.

Mit heißer wäBr. Natronlauge erhielt man aus **19** 94% *Naphthoesäure-(1)* (Schmp. 158°, Misch-Schmp.).

*5-Methylmercapto-3-[4-chlor-phenyl]-5-[naphthyl-(1)]-1.4.2-oxathiazol (15)*<sup>28)</sup>: In die gerührte Lösung von 1.56 g (8.2 mMol) *4-Chlor-benzhydroximsäure-chlorid*<sup>2)</sup> und 2.18 g (10 mMol) *Dithionaphthoesäure-(1)-methylester* in 50 ccm Äther ließ man bei 20° 10 mMol *Triäthylamin* in 10 ccm Äther in 30 Min. einfließen. Nach Schütteln mit Wasser filtrierte man

<sup>25)</sup> A. Kjaer, Acta chem. scand. **6**, 327 (1952).

<sup>26)</sup> J. Houben und K. M. L. Schultze, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 3226 (1911).

<sup>27)</sup> L. Szperl und J. Herzsaft, Roczniki Chem. **14**, 1238 (1934), C. **106**/I 2530 (1935).

<sup>28)</sup> Versuch von R. Sustmann, München 1965.

vom nicht gelösten **15** ab und gewann einen weiteren Anteil aus der äther. Phase: 2.33 g (76%) farblose, sich bei 124–125° zersetzende Kristalle (Äther).

$C_{19}H_{14}ClNOS_2$  (371.9) Ber. C 61.36 H 3.79 N 3.77 Gef. C 61.60 H 3.82 N 3.60

*5-Methylmercapto-3-[4-nitro-phenyl]-5-[naphthyl-(1)]-1.4.2-oxathiazol (16)*: Aus 10.0 mMol *4-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid* und 10.0 mMol *Dithionaphthoesäure-(1)-methylester* mit 10.7 mMol *Triäthylamin* in 50 ccm Äther wie oben. Man löste das Triäthylammoniumchlorid durch Schütteln mit Wasser und filtrierte 3.30 g (86%) schwerlösliches Addukt ab; aus Aceton gelbe Nadeln mit Zers.-P. 143–144°.

$C_{19}H_{14}N_2O_3S_2$  (382.5) Ber. C 59.67 H 3.69 N 7.32 Gef. C 59.69 H 3.66 N 7.28

*Thermolyse von 16*: Im 140°-Bad vollzog sich die Spaltung von 500 mg **16**. Das unter 10 Torr destillierte Produkt enthielt laut quantitat. IR-Analyse 236 mg (100%) *4-Nitro-phenylsenföl* und 255 mg (97%) *S-Methylester 19*. Der Gehaltsbestimmung in  $CCl_4$  dienten die Absorptionen des Senföls bei 1595 und 1110/cm sowie diejenigen von **19** bei 1665, 1230, 1175 und 905/cm.

*5-Methylmercapto-3-methyl-5-[naphthyl-(1)]-1.4.2-oxathiazol (17)*: 10.9 g (50 mMol) *Dithionaphthoesäure-(1)-methylester* und 11.9 g (100 mMol) *Phenylisocyanat* in 30 ccm absol. Äther rührte man in die Lösung von 3.75 g (50 mMol) *Nitroäthan* und 10 Tropfen *Triäthylamin* in 15 ccm Äther ein. Nach 20 Stdn. bei Raumtemp. filtrierte man vom Diphenylharnstoff und entfernte das Solvens. Der Rückstand erstarrte kristallin und gab aus Methanol 6.7 g (49%) farbloses Addukt, Schmp. 85–86°.

$C_{14}H_{13}NOS_2$  (275.4) Ber. C 61.06 H 4.76 N 5.08 Gef. C 61.54 H 4.89 N 4.77

*Thermolyse von 17*: 231 mg wurden im evakuierten Einschmelzröhrchen 1 Stde. auf 100° erhitzt. Man nahm in  $CCl_4$  auf, füllte auf 10.0 ccm auf und unterwarf der quantitat. IR-Analyse: 55.9 mg (91%) *Methylsenföl* (Meßbanden 2100 und 1420/cm) und 169.2 mg (100%) **19** (1665, 1230, 1175, 1060/cm).

*5-Methylmercapto-3-äthyl-5-[naphthyl-(1)]-1.4.2-oxathiazol (18)*: Mit *1-Nitro-propan*, sonst wie für **17** beschrieben. Man isolierte 31% an aus Methanol umkristallisiertem, bei 67–68° schmelzendem Addukt des Propionitriloxids.

IR (KBr): In den Verbindungen **17** und **18**, die keinen 3-Arylrest tragen, ist die C=N-Schwingung nicht erkennbar. N–O 857, arom. CH-Wagging 775, 796/cm.

$C_{15}H_{13}NOS_2$  (289.4) Ber. C 62.26 H 5.22 N 4.84 Gef. C 62.45 H 5.59 N 4.69

*Thermolyse von 18*: Ausführung und quantitat. IR-Analyse durch Vergleich mit authent. Präparaten, wie für **17** beschrieben. Die Banden bei 2100 und 1345/cm ( $CCl_4$ ) zeigten 100% *Äthylsenföl* und die bei 1665 und 1230/cm 95% **19** an.

### Thioncarbonsäureester und Thioamide

*5-Äthoxy-5-phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-1.4.2-oxathiazol (20)*: Der Lösung von 3.30 g (16.4 mMol) *4-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid* und 2.68 g (16.0 mMol) *Thionbenzoesäure-äthylester*<sup>29)</sup> in 70 ccm Äther tropfte man in 30 Min. 18 mMol *Triäthylamin* in 20 ccm Äther zu. Nach Waschen mit Wasser filtrierte man das Addukt ab und gewann einen weiteren Anteil aus der Ätherphase; aus Methanol 2.4 g (45%) mit Zers.-P. 96–97°.

IR (KBr): C=N 1533, NO<sub>2</sub> 1348 und 1514, C–O 1057, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 752, 761, 756, 693, 685; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging 853, 858/cm.

$C_{16}H_{14}N_2O_4S$  (330.4) Ber. N 8.48 Gef. N 8.47

<sup>29)</sup> J. B. Jepson, A. Lawson und V. D. Lawton, J. chem. Soc. [London] 1955, 1791.



*Thermolyse von 20*: 530 mg zersetzten sich stürmisch beim Erhitzen im Mikrokölbchen über den Schmp.; Destillation unter 10 Torr erbrachte 210 mg (87%) *Benzoessäure-äthylester* (IR-Vergleich) und 260 mg (90%) *4-Nitro-phenylsenföl*, Schmp. 108–110° (Lit.<sup>30</sup>): 112°, Misch-Schmp.).

*4-Nitro-benzonitriloxid und N.N-Dimethyl-thiobenzamid*: 1.00 mMol *4-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid* und 1.00 mMol des *Thiobenzamids*<sup>31</sup>) reagierten in 10 ccm Äther mit 1.4 mMol *Triäthylamin*. Man saugte vom Triäthylammoniumchlorid ab, verjagte den Äther bei Raumtemp., nahm den Rückstand in CCl<sub>4</sub> auf und unterwarf der quantitat. IR-Analyse in CCl<sub>4</sub>: 157 mg (87%) *4-Nitro-phenylsenföl* (Meßbanden 1347 und 2030/cm) und 134 mg (90%) *N.N-Dimethyl-benzamid* (Meßbanden 1647 und 1397/cm).

Analog vollzog sich die Umsetzung von **2** mit *N.N-Dimethyl-thiobenzamid*; schon bei Raumtemp. zerfiel das Oxathiazol unter Bildung von *Phenylsenföl* und *N.N-Dimethyl-benzamid* (IR-Nachweis).

### Thionkohlen säure-Abkömmlinge

#### *5.5-Bis-phenylmercapto-3-phenyl-1.4.2-oxathiazol (24)*

a) 1.60 ccm (11.5 mMol) *Triäthylamin* in 20 ccm Äther rührte man in die gelbe Lösung von 1.60 g (10.3 mMol) **1** und 2.62 g (10.0 mMol) *Diphenyl-trithiocarbonat*<sup>32</sup>) in 60 ccm Äther in 30 Min. bei Raumtemp. ein, wobei Entfärbung eintrat. Durchschütteln mit Wasser und Entfernung des Solvens führten zu 3.68 g (97%) Addukt; aus Äthanol farblose Blättchen mit Zers.-P. 82–83°.

IR (KBr): C=N 1534, starke Banden bei 1437, 1273; N–O 866, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 681, 745, 755/cm.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NOS<sub>3</sub> (381.5) Ber. C 62.96 H 3.96 N 3.67 Gef. C 62.42 H 3.84 N 3.56

b) Aus 1.56 g (10.0 mMol) **1** setzte man mit Natriumcarbonat nach *Wieland*<sup>33</sup>) kristallines *Benzonitriloxid (2)* frei, das nach Waschen mit Eiswasser sofort in die eiskalte Lösung von 10.0 mMol *Diphenyl-trithiocarbonat* in 50 ccm Aceton eingetragen wurde. Nach einigen Stdn. bei 0° gab die Aufarbeitung aus Äthanol 2.72 g (71%) **24** mit Zers.-P. 68–71°.

*Thermolyse von 24*: Zerfall von 800 mg bei 110°/10 Torr im Mikrokölbchen und anschließende fraktionierte Destillation brachten 0.26 g (92%) *Phenylsenföl* (daraus mit Anilin 0.36 g *N.N'*-Diphenyl-thioharnstoff) und bei 200–210°/10 Torr 0.48 g (93%) *Dithiokohlensäure-S.S-diphenylester*, Schmp. 40–41° (Methanol), in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit einem aus Thiophenol und Phosgen bereiteten Präparat<sup>34</sup>) (Lit.<sup>34</sup>): 43°).

*5.5-Bis-phenoxy-3-phenyl-1.4.2-oxathiazol (25)*: Aus 1.56 g (10 mMol) **1** und 2.30 g (10.0 mMol) *Thionkohlen säure-diphenylester*<sup>35</sup>) mit 11 mMol *Triäthylamin* in 60 ccm Äther. 3.20 g (92%) Rohaddukt mit Zers.-P. 76–78°; aus Methanol 2.6 g mit Zers.-P. 77–79°.

IR (KBr): C=N 1537, starke Benzolschwingungen bei 1492 und 1590; C–O 1055, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 755, 686/cm.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S (349.4) Ber. C 68.75 H 4.33 N 4.01 Gef. C 68.60 H 4.66 N 3.97

<sup>30</sup>) R. D. Coghill und T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **47**, 184 (1924).

<sup>31</sup>) K. Kindler, Liebigs Ann. Chem. **431**, 187 (1923).

<sup>32</sup>) W. Autenrieth und H. Hefner, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2151 (1925).

<sup>33</sup>) H. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1667 (1907).

<sup>34</sup>) J. E. Purvis, H. O. Jones und H. S. Tasker, J. chem. Soc. [London] **97**, 2287 (1910).

<sup>35</sup>) H. Eckenroth und K. Kock, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1368 (1894).

*Thermolyse von 25*: Nach heftiger Zersetzung von 1.06 g bei 90–100° ergab die fraktionierte Destillation unter 10 Torr 0.40 g (97%) *Phenylsenföl* (daraus mit Anilin 0.56 g *N.N'*-Diphenylthioharnstoff, Schmp. 150°) und 0.62 g (89%) *Diphenylcarbonat*, Schmp. 79° (Misch-Schmp., IR-Vergleich).

*Benzonitriloxid und N-Methyl-N'-phenyl-thioharnstoff*: In die Lösung von 3.00 g (18.0 mMol) dieses *Thioharnstoffs*<sup>36)</sup> und 3.00 g (19.3 mMol) **1** in 40 ccm Dioxan trug man 18 mMol *Triäthylamin* in 10 ccm Äther ein. Aus dem abgesaugten Niederschlag löste Wasser das *Triäthylammoniumchlorid* heraus und hinterließ 2.3 g (85%) *N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff*, Schmp. 147–149° (Lit.<sup>37)</sup>: 149–150°, Misch-Schmp. ohne Depression). Die vom Solvens befreite Lösung gab bei der Vak.-Destillation *Phenylsenföl*, das mit Anilin in 3.2 g (78%) *N.N'*-Diphenylthioharnstoff, Schmp. 150°, übergeführt wurde.

<sup>36)</sup> W. Gebhardt, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 3033 (1884).

<sup>37)</sup> O. Degner und H. v. Pechmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 646 (1897).