

Studien über elektronegativ substituierte Thiocarbonylverbindungen, 2¹⁾

Trithiocarbonat-*S,S*-dioxide²⁾

Nils Henning Nilsson* und Alexander Senning**)

Chemisches Institut der Universität Aarhus,
DK-8000 Aarhus C (Dänemark)

Eingegangen am 11. Februar 1974

Durch Umsetzung von Chlordithioformiaten mit Sulfin säuresalzen wurden elf Trithiocarbonat-*S,S*-dioxide **1** dargestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht. Bei der Umsetzung von Methyl-chlordithioformiat mit Natrium-methansulfinat bildet sich statt des erwarteten **1** Methyl-[(methylsulfonyl)(methylthio)methyl]-trithiocarbonat (**4a**). Die Verbindungen **4** erhält man auch bei der Reduktion von **1** mit Sulfinaten, Thiophenolen oder Tetrabutylammoniumboranat. Natrium-methylmalonsäure-diäthylester wird von *S'*-Phenyl-*S-p*-tolyl-trithiocarbonat-*S,S*-dioxid (**1i**) zu Methyl(phenylthiothiocarbonyl)malonsäure-diäthylester (**13**) thioacyliert, während das weniger sperrige Phenyllithium **1i** nucleophil am Thionschwefel unter Bildung von *S',S''*-Diphenyl-*S-p*-tolyl-trithioorthoformiat-*S,S*-dioxid (**15**) angreift. Inverse Addition von Grignard-Verbindungen an **1** führt zu den 1-Sulfonyl-1,2,2-trithioäthylenen **19**.

Studies of Electron-Depleted Thiocarbonyl Compounds, 2¹⁾

Trithiocarbonate *S,S*-Dioxides²⁾

Eleven trithiocarbonate *S,S*-dioxides **1** were prepared by treatment of chlorodithioformates with sulfinic acid salts and their properties investigated. In the reaction of methyl chlorodithioformate with sodium methanesulfinate, methyl (methylsulfonyl)(methylthio)methyl trithiocarbonate (**4a**) is formed instead of the expected **1**. Compounds **4** can also be obtained by reduction of **1** with sulfinates, thiophenols, or tetrabutylammonium borohydride. Sodium diethyl methylmalonate is thioacylated by *S'*-phenyl *S-p*-tolyl trithiocarbonate *S,S*-dioxide (**1i**) to yield diethyl methyl(phenylthiothiocarbonyl)malonate (**13**), while the less bulky phenyllithium attacks **1i** in a nucleophilic manner at the thiono sulfur to yield *S',S''*-diphenyl *S-p*-tolyl trithioorthoformate *S,S*-dioxide (**15**). Inverse addition of Grignard solutions to **1** produces the 1-sulfonyl-1,2,2-trithioethylenes **19**.

Darstellung der Trithiocarbonat-*S,S*-dioxide

Die Verbindungen **1** sind durch heterogene Umsetzung von Chlordithioformiaten mit Natriumsulfinaten in protischen oder polaren aprotischen Medien in bis zu 70proz. Ausbeute erhältlich.

Die Ausbeute an **1** hängt erheblich von den Versuchsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration) sowie von der Art der Reste R und R' ab. Ausbeutever-

***) Neue Anschrift: A/S Alfred Benzon, Halmtorvet 29, DK-1700 Kopenhagen V.

1) 1. Mittel.: N. H. Nilsson, C. Jacobsen, O. N. Sørensen, N. K. Haunsøe und A. Senning, Chem. Ber. 105, 2854 (1972).

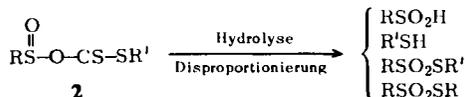
2) Vorläufige Mittel.: N. H. Nilsson, C. Jacobsen und A. Senning, Chem. Commun. 1971, 314.



1

	R	R'		R	R'
1a	CH ₃	C ₆ H ₅	1g	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃
b	1-Adamantyl	CH ₃	h	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅
c	C ₆ H ₅	CH ₃	i	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	j	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ Cl ₅
e	4-ClC ₆ H ₄	(CH ₃) ₂ CH	k	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄
f	4-ClC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄			

luste in aprotischen Lösungen, in denen der Sulfinatsauerstoff nur schwach solvatisiert ist³⁾, lassen sich in erster Linie auf die Bildung des gemischten Anhydrids **2** zurückführen, das entweder durch nucleophilen Angriff des Sulfinatsauerstoffs auf das Chlordithioformiat oder durch *O*-Thioacylierung des Sulfinat-Anions durch bereits gebildetes **1** entstehen kann. In Analogie zu den entsprechenden gemischten Sulfin-säure-Carbonsäure-Anhydriden ist zu erwarten, daß die Anhydride **2** sowohl hydrolyseempfindlich sind als auch leicht disproportionieren, u.a. zu den entsprechenden Thiosulfonaten⁴⁾.



(Die bei der Alkylierung von Sulfinaten gefundenen Ausbeuten an Thiosulfonaten wurden von *Schank* und *Weber*⁵⁾ als Folgeprodukte einer *O*-Alkylierung charakterisiert.) Die Reaktion von Chlordithioformiaten mit Sulfinaten läßt sich durch geeignete Temperaturführung in die gewünschte Richtung lenken: bei -5 bis 0°C überwiegt die *S*-Thioacylierung (Bildung von **1**), bereits bei Raumtemperatur die *O*-Thioacylierung (man isoliert hauptsächlich Thiosulfonate).

Versuche zur Darstellung von **1** ($\text{R}' = \text{tBu}$) und **1** ($\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_5$) mißlingen. Im ersteren Falle bereitete die Darstellung des entsprechenden Chlordithioformiat Schwierigkeiten⁶⁾, im letzteren ließ sich **1** dünnschichtchromatographisch nachweisen, zersetzte sich aber während der säulenchromatographischen Reinigungsprozedur.

Eigenschaften von **1**

Die Trithiocarbonat-*S,S*-dioxide **1** sind kristalline, tiefrote bis violette Verbindungen, leicht löslich in praktisch allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, Äther und Äthanol. Alle **1** sind gegenüber Säuren und Oxidationsmitteln weitgehend stabil und lassen sich monatelang unverändert aufbewahren. Trotzdem ist die Thiocarbonylgruppe von **1** gegenüber zahlreichen Partnern außerordentlich reaktiv, was auf den Einfluß der benachbarten Sulfonylgruppe zurückzuführen ist, d. h. die

³⁾ K. Schank und A. Weber, *Synthesis* **1970**, 367.

⁴⁾ C. J. M. Stirling, *Int. J. Sulfur Chem.* **B 6**, 277 (1971).

⁵⁾ K. Schank und A. Weber, *Chem. Ber.* **105**, 2188 (1972).

⁶⁾ N. H. Nilsson, *J. C. S. Perkin I* **1974**, im Druck.

Thiocarbonylgruppe ist elektronenarm. Dementsprechend gehen Dioxide **1** mit Tetramethylallen und Tetramethyläthylen En-Reaktionen und mit elektronenreichen 1,3-Dienen Diels-Alder-Reaktionen ein⁷⁾. Die Labilität der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung zwischen der Sulfonyl- und der Thiocarbonylgruppe bedingt die thioacylierenden Eigenschaften von **1**²⁾. Andererseits greifen weiche Nucleophile **1** hauptsächlich am Thionschwefel an, ohne daß Sulfinat abgespalten wird. Die so gebildeten Verbindungen können von überschüssigem **1** weiter thioacyliert werden.

Massenspektren

Zur Charakterisierung des elektronenstoßinduzierten Zerfalls von **1** wurden die Massenspektren von **1c** und **i** aufgenommen (Tab. 1).

Tab. 1. Massenspektren von **1c** und **i**

1c			1i		
<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	Ion	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	Ion
232	2	[C ₆ H ₅ SO ₂ CSSCH ₃] [‡]	308	<1	[CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ CSSC ₆ H ₅] [‡]
153	8	[C ₆ H ₅ SCS] ⁺	200	6	[CH ₃ C ₆ H ₄ SC ₆ H ₅] [‡]
141	2	[C ₆ H ₅ SO ₂] ⁺	155	26	[CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂] ⁺
125	16	[C ₆ H ₅ SO] ⁺	153	50	[C ₆ H ₅ SCS] ⁺
121	6	[C ₆ H ₅ CS] ⁺	139	73	[CH ₃ C ₆ H ₄ SO] ⁺
109	8	[C ₆ H ₅ S] ⁺	123	15	[CH ₃ C ₆ H ₄ S] [†]
93	35	[C ₆ H ₅ O] ⁺	109	41	[C ₆ H ₅ S] ⁺
91	100	[CH ₃ SCS] ⁺	91	100	[C ₇ H ₇] ⁺
77	75	[C ₆ H ₅] ⁺	77	93	[C ₆ H ₅] ⁺
60	5	[COS] [‡]	60	37	[COS] [‡]
47	6	[CH ₃ S] ⁺			

Diese Spektren entsprechen im großen ganzen der Erwartung und entbehren besonderer Eigenheiten. Im Gegensatz zu den *C*-Sulfonylthioformamiden¹⁾ spielen hier die Ionen [M - 16][‡] und [M - 32][‡] keine Rolle. In beiden Fällen wird der Zerfall offenbar durch die Spaltung der Bindung zwischen dem Sulfonylschwefelatom und dem Thionkohlenstoffatom eingeleitet.

UV-Spektren

Stellvertretend für die gesamte Verbindungsgruppe wurden die UV-Spektren von **1b** und **i** genauer untersucht (Tab. 2).

Die Zuordnung der Banden geschah nach den üblichen Kriterien⁸⁾. Interessanterweise enthält die *n* → *π**-Bande von **1b** zwei Absorptionsmaxima, von denen nur das eine mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels einer hypsochromen Verschiebung unterliegt. Da bei **1i** eine entsprechende Feinstruktur fehlt, liegt es nahe anzunehmen, daß es sich um einen sterischen Effekt handelt; d. h. die sperrige Adamantylgruppe

⁷⁾ J. A. Boerma, N. H. Nilsson und A. Senning, *Tetrahedron* **30** (1974), im Druck.

⁸⁾ M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).

Tab. 2. UV-Spektren von **1b** und **1i**

Lösungs- mittel	1b			1i			
	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$	$n \rightarrow \pi^*$ λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$	$\pi \rightarrow \pi^*$ λ_{\max} (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
C ₆ H ₁₂	328	3,96	516	1,58	335	530	1,57
			537	1,62			
CCl ₄	330	3,89	516	1,63	336	530	1,62
			535	1,66			
(CH ₃) ₂ CO	332	3,94	515	1,59	336	528	1,66
			533	1,59			
CH ₃ CN	332	3,96	517	1,67	333	524	1,57
			528	1,67			
CH ₃ OH	330	3,97	a)		338	a)	3,78

a) Löslichkeit für eine genaue Bestimmung zu gering.

vermindert die Zahl der energetisch günstigen Konformationen von **1b**. Entsprechendes ist bei alicyclischen Ketonen bekannt⁹⁾. Im Vergleich zu Trithiocarbonaten¹⁰⁾ und Chlordithioformiaten^{11,12)}, deren $n \rightarrow \pi^*$ -Banden bei 430 und 435 nm ($R' = \text{Alkyl}$) bzw. 460 nm ($R' = \text{Aryl}$) liegen, ist die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande von **1** erheblich bathochrom verschoben. Dies ist mit Sicherheit dem starken induktiven Effekt der Sulfonylgruppe zuzuschreiben, der das Energieniveau des angeregten Zustands, in dem das Thionschwefelatom an den Thionkohlenstoff Elektronen abgegeben hat, senkt¹³⁾. Da sowohl das Chloratom als auch der zweibindige Schwefel in Chlordithioformiaten bzw. Trithiocarbonaten mesomer elektronenspendend wirken, ist die entsprechende Stabilisierung des angeregten Zustands bei diesen Verbindungen nicht so ausgeprägt. Andererseits sollte man erwarten, daß die einsamen Elektronenpaare am Thionschwefelatom von **1** fester gebunden sind als in Trithiocarbonaten und Chlordithioformiaten, aber dieser Effekt, der an sich den Energieunterschied zwischen dem n - und dem π^* -Orbital in **1** erhöhen sollte, wird offenbar durch die noch stärkere Senkung des π^* -Orbitalenergieniveaus überkompensiert.

Die Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Banden bei Änderung der Solvation geht in die erwartete Richtung, aber die Effekte sind gering. Anscheinend sind die Solvatationsenergien der angeregten Zustände und der Grundzustände von ähnlicher Größenordnung. Man kann sich z. B. vorstellen, daß der Verlust an Solvatationsenergie der einsamen Elektronenpaare am Thionschwefelatom beim Übergang in den $n \rightarrow \pi^*$ -angeregten Zustand durch eine entsprechend erhöhte Basizität der Sulfonylsauerstoffatome ausgeglichen wird¹⁴⁾.

IR-Spektren

Wie aus Tab. 5 ersichtlich, weisen alle **1** eine der C=S-Streckschwingung entsprechende starke Absorption im Bereich 1105–1130 cm^{-1} auf (die Bande von **1b** ist in ein Dublett aufgespalten). Alle Verbindungen (außer **1a** und **b**) besitzen außerdem eine Absorption bei etwa 1080 cm^{-1} mittlerer Intensität, offenbar verursacht durch die Anwesenheit einer mit der Thiocarbonylfunktion verknüpften Arylsulfonylgruppe. Die IR-Spektren einer Reihe von Trithiocarbonaten wurden neuerlich von Mayer und Mitarbb.¹⁵⁾ untersucht. Die C=S-Streckschwingung lag hier durchwegs bei etwa 1060 cm^{-1} , also wesentlich niedriger als bei **1**. Neben der C=S-Streckschwingung besitzen alle **1** charakteristische Banden bei 1150–1160 und 1320–1340 cm^{-1} , die der Sulfonylgruppe zuzuordnen sind und damit die isomere Anhydridstruktur **2** ausschließen. Die verhältnismäßig niedrige Wellenzahl der symmetrischen S=O-Streckschwingung von **1b** läßt sich auf den sterischen Effekt der sperrigen Adamantylgruppe zurückführen¹⁶⁾.

⁹⁾ R. Gallardo-Herrero, G. Torri, J. F. Gal und M. Azzaro, Bull. Soc. Chim. France **1973**, 881.

¹⁰⁾ M. J. Janssen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **79**, 464 (1960).

¹¹⁾ J. Fabian und A. Mehlhorn, Z. Chem. **7**, 192 (1967).

¹²⁾ J. Fabian, H. Viola und R. Mayer, Tetrahedron **23**, 4323 (1967).

¹³⁾ A. Ohno, Int. J. Sulfur Chem. B **6**, 183 (1971).

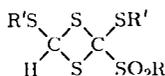
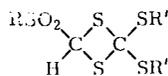
¹⁴⁾ B. Persson und J. Sandström, Acta Chem. Scand. **18**, 1059 (1964).

¹⁵⁾ R. Mayer, E. Schinke, P. Rosmus und S. Scheithauer, J. Prakt. Chem. **312**, 767 (1970).

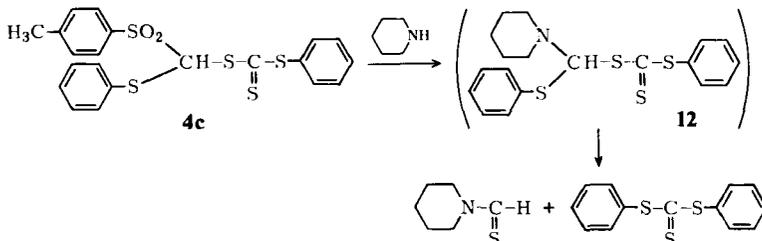
¹⁶⁾ H. H. Szmant in A. Senning (Ed.), Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Bd. 1, S. 107, Marcel Dekker, Inc., New York 1971.

Die Reduktion von **1** durch Sulfinat-Ionen ist selbstverständlich ein erschwerender Faktor bei der Synthese von **1** (siehe exp. Teil). Präparativ am bequemsten zur Darstellung von **4** ist die Reduktion von **1** mit Tetrabutylammonium-boranat²²⁾ in Methylenchlorid.

Anhand der UV-Spektren von **4** ließen sich die isomeren 1,3-Dithietanstrukturen **10** und **11** ausschließen, d. h. alle **4** wiesen die für die Thiocarbonylfunktion der Trithiocarbonate charakteristischen¹⁰⁾ $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Banden auf.

**10****11**

Nach Behandlung von **4c** mit Piperidin ließen sich Diphenyl-trithiocarbonat und Thioformpiperidid isolieren. Das als Zwischenprodukt zu fordernde Trithiocarbonat **12** ließ sich nicht fassen.



Reaktionen von **1** mit Carbanionen

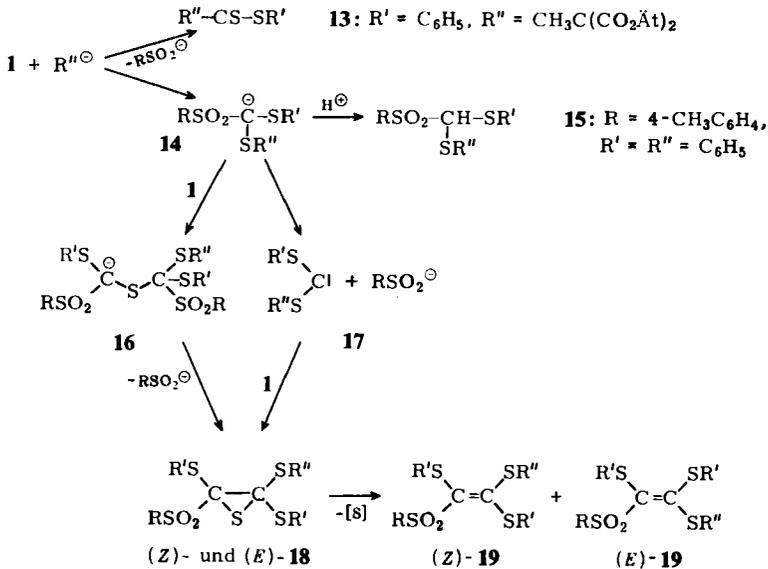
Von ganz besonderem Interesse sind die Reaktionen von **1** mit Carbanionen. Wie aus dem Formelschema zu ersehen, können je nach den Versuchsbedingungen Thioacylierungsprodukte wie **13**, Additionsprodukte wie **15** oder Äthylenderivate wie **19** erhalten werden.

Den ersten Reaktionstyp beobachtet man bei der Umsetzung von **1i** mit dem Natriumsalz des Methylmalonsäure-diäthylesters in Dimethylformamid bei 10°C. Die Ausbeute (57 bzw. 59%) ist unabhängig davon, ob **1i** vorgelegt wird oder das Carbanion. **15** oder **19** entsprechende Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Bildung von **15**, einem neuen Beispiel für ein Trithioorthoester-S,S-dioxid (dieser Verbindungstyp ist bereits aus früheren Arbeiten von uns^{7,23)} bekannt), fand statt, als **1i** bei -50°C langsam zu überschüss. äther. Phenyllithium gegeben wurde. Nach Hydrolyse betrug die Ausbeute an **15** 84%. Seine Struktur ergab sich aus der Elementaranalyse, dem IR-Spektrum [in KBr: 1315, 1309, 1295, 1150 cm⁻¹ (SO₂)] und dem ¹H-NMR-Spektrum [in CDCl₃: δ = 2.42 ppm (3H, s, 4-CH₃), 5.17 (1H, s, CH), 7.1–8.0 (14H, m, aromat. H)]. Das Signal bei 5.17 ppm ließ sich mit Hilfe eines off-resonance-Entkopplungsversuches einem Methinproton zuordnen.

22) A. Brändström, U. Junggren und B. Lamm, Tetrahedron Lett. 1972, 3173.

23) S. Holm und A. Senning, Tetrahedron Lett. 1973, 2389.



	R	R'	R''
19a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Ät
b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅

Im Gegensatz dazu entstanden beim Zugeben von Äthylmagnesiumbromid zu vorgelegtem **1i** bzw. von Phenylmagnesiumbromid zu vorgelegtem **1i** bzw. **1k** bei -50°C die 1-Sulfonyl-1,2,2-trithioäthylene **19a**–**c** in hoher Ausbeute (**19a** und **c** werden als Gemische von (E)- und (Z)-Isomeren erhalten).

Die Bildung von sowohl **15** als auch **19** verläuft über den thiophilen Angriff des Carbanions am Thionschwefel unter Bildung des resonanzstabilisierten neuen Carbanions **14**. Dessen Protonierung führt unmittelbar zu **15**. Der unmittelbare Vorläufer des Äthylenderivats **19** ist sicher das Thiiran **18**, das seinerseits entweder über das Carbanion **16** oder über das Carben **17** entstehen kann. Unseres Erachtens ist das Carben **17** die wahrscheinlichste Zwischenstufe auf dem Wege zu **19**, unter anderem auf Grund der bekanntlich leicht erfolgenden Carbenbildung aus den Anionen der Trithioorthoformate^{24,25}). Die Bildung von **15** und **19** aus **1** harmoniert mit den kürzlich von *Beak* und *Worley*²⁶) beschriebenen Umsetzungen von Arylmetallverbindungen mit Thio-benzophenon, Phenyl-dithiobenzoat und Diphenyl-trithiocarbonat. Die von diesen Autoren beobachtete Bildung von Thiirane und Äthylenen (analog dem Reaktionsweg $\mathbf{14} \rightarrow \mathbf{16} \rightarrow \mathbf{18}$) läßt sich wiederum nicht nur nach dem von ihnen vorgeschlagenen

²⁴) *D. Seebach* und *A. K. Beck*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1540 (1969).

²⁵) *D. L. Coffen*, *J. Q. Chambers*, *D. R. Williams*, *P. E. Garrett* und *N. D. Canfield*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2258 (1971).

²⁶) *P. Beak* und *J. W. Worley*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 597 (1972).

Mechanismus erklären, sondern auch über einen Carbenangriff an der Thiocarbonylgruppe. Auch die radikalische Addition von Grignard-Verbindungen an Thiocarbonylverbindungen ist bekannt²⁷⁾.

Das bisher vorliegende Material deutet darauf hin, daß die Polarisierbarkeit des Carbanions (harte oder weiche Base) dafür, ob der nucleophile Angriff am Thionschwefel (d. h. thiophil) oder am Thionkohlenstoff erfolgt, wichtiger ist als seine Raumerfüllung. Im letzteren Falle sollte der sterisch weniger gehinderte Angriff am Thionschwefel von sperrigen Carbanionen bevorzugt werden.

Für die elektrolytischen Reduktionen sind wir Herrn Dr. P. Iversen zu Dank verpflichtet. Die Bayer AG, Leverkusen, unterstützte die vorliegende Arbeit mit großzügigen Chemikalien-spenden.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Automatisches Gerät Mettler FP; UV-Spektren: im Bereich 220–500 nm zum Teil Perkin-Elmer-Gerät Modell 402, zum Teil Spectronic 505-Gerät (Bausch & Lomb), oberhalb 500 nm Cary-Spektrometer (Modell 14, Küvettenlänge 10 cm); IR-Spektren: Beckman-Gerät (Modell IR-18 A); Massenspektren: Finnigan-Gerät (Modell 1015 S/L, 70 eV, Einlaßtemperatur 100°C); ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60 Spektrometer; ¹³C-NMR-Spektren (bei 25.16 MHz) und Entkopplungsversuche: Varian XL-100-15 Spektrometer. Wenn nicht anders angegeben, wurde bei allen NMR-Messungen TMS als innerer Standard verwendet. Reduktionspotential: Polarographische Bestimmung in Acetonitril, Leitsalz Lithiumchlorid, Bezugsselektrode Ag/AgCl.

Alle Reaktionen wurden laufend dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel HF₂₅₄₊₃₆₆ kontrolliert (Typ 60 der Firma Merck). Schichtdicke: 0.30 mm. Trocknung der Schicht: 1 h, 110°C. Wird dann trocken aufbewahrt und innerhalb von 2 Tagen verwendet. Format der Trägerscheiben: 200 × 200 mm. Startpunkte: 20 mm von der Unterkante (8 mm Abstand voneinander). Waagerechte Durchmesser der Flecken ~5 mm. Sättigungszustand: Die mit Filtrierpapier ausgekleidete Trogkammer wird mit 250 ml Fließmittel gefüllt und durchgeschüttelt. Nach 1 h Stehenlassen wird mit der Chromatographie begonnen. R_F-Werte s. Tab. 3, 4. Säulenchromatographische Trennungen: Merck Silicagel Typ 60 in wassergekühlten Säulen, Petroläther 60–80°C.

Alle aus der Literatur bekannten Produkte wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Tab. 3. R_F × 100-Richtwerte neuer Verbindungen bei der Dünnschichtchromatographie

	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	
A ^{a)}	30	37	32	38	53	— ^{b)}	33	38	41	— ^{b)}	42	
B	30	24	36	48	52	58	36	40	48	64	49	
C	22	32	25	30	46	51	—	33	33	48	36	
	4a	4b	4c	4d	4e	5a	5b	13	15	19a	19b	19c
A	24	26	35	37	36	20	41	53	35	36	36	41
B	25	31	50	53	51	25	42	36	37	30	34	36
C	19	21	29	33	30	17	32	42	27	27	26	31

^{a)} Fließmittel; Trennstrecke (cm); Laufzeit (min): A: Äther/Petroläther (50 + 50); 15; 21. — B: Methylenchlorid; 15; 26. — C: Äthylacetat/Petroläther (25 + 75); 15; 22.

^{b)} Zersetzung.

²⁷⁾ M. Dagonneau, J.-F. Hemidy, D. Cornet und J. Vialle, Tetrahedron Lett. 1972, 3003.

Tab. 4. $R_F \times 100$ -Richtwerte anderer isolierter Verbindungen bei der Dünnschichtchromatographie

Verbindungen	A ^{a)}	B	C	D
$C_6H_5S-CS-Cl$	40	—	—	—
$4-CH_3C_6H_4-CS-Cl$	41	— ^{b)}	— ^{b)}	— ^{b)}
$C_6H_5S-SC_6H_5$	36	55	66	76
$4-CH_3C_6H_4S-SC_6H_4CH_3-4$	37	57	69	77
$4-CH_3C_6H_4SO_2-SC_6H_4CH_3-4$	2	27	47	49
$C_6H_5S-CS-SC_6H_5$	17	45	60	74
$4-CH_3C_6H_4S-CS-SC_6H_4CH_3-4$	18	49	64	76

^{a)} Fließmittel; Trennstrecke (cm); Laufzeit (min): A: Petroläther/Äther (98 + 2); 15; 18. — B: Petroläther/Äther (75 + 25); 15; 22. — C: Petroläther/Äther (50 + 50); 15; 21. — D: Methylenchlorid; 15; 26.

^{b)} Keine wohldefinierten Flecken.

Ausgangsverbindungen

Die Chlordithioformiate wurden wie üblich²⁸⁾ dargestellt, gelegentlich wurden nicht destillierte Rohprodukte zur Synthese von **1** verwendet (Tab. 5). Isopropyl-chlordithioformiat konnte nicht analysenrein erhalten werden⁶⁾, aber eine Fraktion mit dem Siedintervall 46–66°C/1 Torr ließ sich mit Erfolg zur Darstellung von **1e** verwenden. Das Tetrabutylammonium-boranat wurde freundlicherweise von Professor A. Brändström zur Verfügung gestellt.

Trithiocarbonat-S,S-dioxide **1** (Tab. 5)

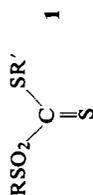
Allgemeine Vorschrift: Methode A: Man löst 0.1 mol des betreffenden Chlordithioformiat in 500 ml Dimethylformamid (über Molekülsieben, 4 Å, getrocknet) und setzt in 1 h unter Rühren bei 0°C 0.1 mol wasserfreies Natriumsulfinat in kleinen Portionen zu. Nach weiteren 4 h Rühren bei 0°C wird mit 500 ml Benzol versetzt und dreimal mit je 500 ml NaCl-gesättigtem Wasser ausgeschüttelt. Die Benzolphase wird über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird 30 min mit 200 ml Äther/Petroläther (1:1) gerührt, wobei Kristallisation eintritt. Die abfiltrierte tiefrote Kristallmasse ist dünnschichtchromatographisch rein und kann ohne weitere Reinigung verwendet werden. Zur Analyse wurde aus den in Tab. 5 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Methode B: Man rührt ein Gemisch von 0.15 mol Chlordithioformiat, 0.15 mol Natriumsulfinat-dihydrat, 250 ml Benzol und 250 ml Wasser 20 h bei 35°C. Die wäbr. Phase wird verworfen und die Benzolphase über Calciumchlorid getrocknet. Nach Einengen i. Vak. erhält man rohes **1** als tiefrotes Öl. Dieses wird zuerst mit 500 ml Petroläther digeriert und anschließend mit 200 ml Äther/Petroläther (1:2) gerührt. Tritt keine Kristallisation ein, werden die beiden letzten Operationen wiederholt.

S-Methyl-S'-phenyl-trithiocarbonat-S,S-dioxid (1a): 9.45 g (50 mmol) Phenyl-chlordithioformiat wurden mit 6.90 g (50 mmol) wasserfreiem Natriummethansulfinat nach Methode A umgesetzt. Aus der Benzolphase wurden 6.91 g Rohprodukt als rotes zähflüssiges Öl erhalten. Dieses wurde in Äther gelöst, die Lösung filtriert und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Lösungsmittel: Methylenchlorid). Das Eluat lieferte folgende Fraktionen: 1. 0.671 g Phenyl-chlordithioformiat, 2. 2.43 g eines roten Öls und 3. 0.794 g eines farblosen festen Produkts.

²⁸⁾ J. Goerdeler und H. Hohage, Chem. Ber. **106**, 1487 (1973).

Tab. 5. Dargestellte Trithiocarbonat-S,S-dioxide



	Trithiocarbonat-S,S-dioxid	Ansatz (mol)	Me-thode	Ausb. %	Schmp. (umkrist. aus)	IR-Banden (cm ⁻¹) (KBr) SO ₂ C=S	UV-Banden C=S π → π* λ _{max} (nm) log ε	Summen-formel (Mol.-Masse)	Analyse C	H	S
1a	S-Methyl-S'-phenyl-	0.05	A B	7 0	63°C (Petroläther)	1150 1120 1323 (CHCl ₃)	333 3.84	C ₈ H ₈ O ₂ S ₃ (232.1)	Ber. 41.39 Gef. 41.24	3.47 3.54	41.30 40.62
1b	S-(1-Adamantyl)- S'-methyl-	0.1	A	58	136°C (Acetonitril)	1148 1103 1303 1109	333 3.97	C ₁₃ H ₁₆ O ₂ S ₃ (290.3)	Ber. 49.65 Gef. 49.35	6.25 6.29	33.08 32.12
1c	S'-Methyl-S-phenyl-	0.135 0.1	A B	61 41	93°C (Cyclohexan)	1157 1118 1323	332 3.95	C ₈ H ₈ O ₂ S ₃ (232.1)	Ber. 41.39 Gef. 41.37	3.47 3.44	41.30 40.79
1d	S,S'-Diphenyl-	0.3	A	56	87–89°C (Acetonitril)	1155 1120 1327	338 3.91	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ S ₃ (294.2)	Ber. 53.07 Gef. 53.26	3.43 3.72	32.64 32.10
1e	S-(4-Chlorphenyl)- S'-isopropyl-	0.1	B	25	51°C (Äthanol)	1163 1122 1328	336 3.96	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₂ S ₃ (294.9)	Ber. 40.72 Gef. 40.87	3.76 3.92	32.63 32.18
1f	S,S'-Bis(4-chlorphenyl)- S'-isopropyl-	0.25	B	33a	128°C (Cyclohexan)	1155 1123 1319	340 3.76	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ O ₂ S ₃ (363.3)	Ber. 42.97 Gef. 43.04	2.22 2.33	
1g	S'-Methyl-S-p-tolyl-	0.3	B	30	90°C (Cyclohexan)	1160 1120 1330	331 3.94	C ₉ H ₁₀ O ₂ S ₃ (246.2)	Ber. 43.91 Gef. 43.99	4.09 4.13	39.00 38.32
1h	S'-Äthyl-S-p-tolyl-	0.15	B	51	55°C (Methanol)	1158 1113 1330	334 3.88	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ S ₃ (260.2)	Ber. 46.16 Gef. 46.15	4.65 4.67	36.90 36.48
1i	S'-Phenyl-S-p-tolyl-	0.1 0.7	A B	39 38a	78°C (Acetonitril)	1152 1120 1325	338 3.78	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ S ₃ (308.2)	Ber. 54.55 Gef. 54.73	3.92 3.91	31.15 30.42
1j	S'-Pentachlorphenyl- S-p-tolyl-	0.02	B	6	181°C (Petroläther)	1160 1130 1340	338 3.66	C ₁₄ H ₇ Cl ₅ O ₂ S ₃ (480.7)	Ber. 34.98 Gef. 34.75	1.47 1.58	20.01 19.42
1k	S,S'-Di-p-tolyl-	0.37 0.3	A B	70 23	111°C (Cyclohexan)	1155 1128 1328	338 3.66	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ S ₃ (322.3)	Ber. 55.90 Gef. 55.92	4.38 4.34	29.78 29.25

A: DMF, 0°C.

B: Benzol/Wasser (1:1), 35–45°C.

a) Unter Verwendung von rohem (nicht destilliertem) Chlordithioformiat.

Fraktion 2 wurde bei -78°C mit Äther digeriert und lieferte 0.840 g (7%) **1a**, rote Kristalle, Schmp. $62-63^{\circ}\text{C}$ (aus Petroläther). — UV (CCl_4): 333 nm ($\log \epsilon$ 3.84; $\pi \rightarrow \pi^*$); 513 (1.27; $n \rightarrow \pi^*$).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_3$ (232.1) Ber. C 41.39 H 3.47 S 41.30 Gef. C 41.24 H 3.54 S 40.62

Fraktion 3 wurde mit Äther aufgenommen, filtriert und mit Petroläther versetzt. Dabei fielen 0.414 g (6%) des farblosen Bis(methylsulfonyl)phenylthiomethans (**9**), Schmp. 116 bis 117°C , aus.

IR (KBr): 1320, 1135 cm^{-1} (SO_2). — NMR (CDCl_3): δ = 3.27 ppm (6H, s, CH_3SO_2); 4.93 (1H, s, CH); 7.2–7.9 (5H, m, arom. H). — MS: *m/e* 280 (M^+).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_3$ (280.2) Ber. C 38.58 H 4.32 S 34.26 Gef. C 38.11 H 4.36 S 33.47

Methyl-[(methylsulfonyl)(methylthio)methyl]-trithiocarbonat (4a): 27.6 g (0.2 mol) Natrium-methansulfinat-dihydrat, 12.7 g (0.1 mol) Methyl-chlordithioformiat, 150 ml Benzol und 150 ml Wasser werden 4 h bei 38°C gerührt. Danach wird die Benzolphase über Nacht über Molekularsieb (3 Å) getrocknet. Eindampfen i. Vak. liefert 8.2 g Rohprodukt. Nach Digerieren mit mehreren Portionen Äther hinterbleiben 5.6 g (43%) gelbe Kristalle, Schmp. 97°C (aus Acetonitril oder nach Sublimation bei $90^{\circ}\text{C}/10$ Torr).

UV (C_6H_{12}): 309 nm ($\log \epsilon$ 4.22; $\pi \rightarrow \pi^*$); 425 (1.59; $n \rightarrow \pi^*$). In $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 309 nm ($\log \epsilon$ 4.15); 427 (1.60). — IR (KBr): 1310 (Triplett), 1140 (SO_2); 1088 cm^{-1} ($\text{C}=\text{S}$). — NMR (CDCl_3): δ = 2.47 ppm (3H, s, CH_3SCH); 2.83 (3H, s, CH_3SCS); 3.10 (3H, s, CH_3SO_2); 6.48 (1H, s, CH). — MS: *m/e* 183 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{SO}_2$, 4%), 107 (18%), 93 (22%), 92 (24%), 91 (100%), 77 (26%), 76 (35%), 64 (20%), 63 (36%), 59 (23%), 47 (44%), 46 (20%), 45 (100%).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_5$ (262.4) Ber. C 22.88 H 3.84 S 61.08 Gef. C 23.10 H 3.99 S 61.22

Aus der Ätherphase lassen sich nach Einengen und Säulenchromatographie des Rückstands (mit Äther/Petroläther 1:1) weitere 1.22 g (9%) **4a** gewinnen.

Verfährt man wie oben, aber mit der äquimolaren Menge Natrium-methansulfinat, erhält man 11 g Rohprodukt, die nach dem Digerieren mit Äther 4.2 g (32%) **4a** liefern.

[(Methylsulfonyl)(phenylthio)methyl]-phenyl-trithiocarbonat (4b): 116 mg (0.5 mmol) **1a** in 10 ml Methylenchlorid werden bei -30°C portionsweise mit Tetrabutylammoniumboranat versetzt, bis die Farbe nach gelb umschlägt. Insgesamt werden 21 mg (0.08 mmol) Boranat zugesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. werden 142 mg Rohprodukt erhalten, die säulenchromatographiert werden (zuerst wird mit Äther/Petroläther 1:4, anschließend mit Äther eluiert). 62 mg (64%) **4b**, Schmp. $88-90^{\circ}\text{C}$ (aus Äthanol).

IR (KBr): 1323, 1145 (SO_2); 1059 cm^{-1} ($\text{C}=\text{S}$). — NMR (CS_2): δ = 2.80 ppm (3H, s, CH_3SO_2); 6.42 (1H, s, CH); 7.1–7.7 (10H, m, arom. H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_5$ (386.6) Ber. C 46.59 H 3.65 S 41.47 Gef. C 46.78 H 3.69 S 40.63

Phenyl-[(phenylthio)(p-tolylsulfonyl)methyl]-trithiocarbonat (4c)

a) 6.18 g (20 mmol) **1i** in 200 ml Methylenchlorid werden bei -25°C portionsweise mit Tetrabutylammoniumboranat versetzt, bis die Farbe von rot nach gelb umschlägt (Verbrauch 658 mg, 2.56 mmol). Nach Eindampfen i. Vak. wird die Lösung des Rückstands in 150 ml Äther dreimal mit je 100 ml NaCl-gesättigtem Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Calciumchlorid wird i. Vak. eingengt und der Rückstand (5.79 g) mit wenig Äther digeriert, wobei 1.51 g (33%) **4c** als gelbe Kristalle erhalten werden. Der zum Digerieren verwendete Äther wird eingengt und der Rückstand säulenchromatographiert (Laufmittel: Äther/Petroläther 1:3); er liefert so weitere 1.39 g (30%) **4c**, Schmp. $104-105^{\circ}\text{C}$ (aus Äthanol).

UV (CCl₄): 268 nm (log ϵ 3.98); 312 (4.04; $\pi \rightarrow \pi^*$); 442 (1.70; $n \rightarrow \pi^*$). — IR (CCl₄): 1337, 1156 cm⁻¹ (SO₂). — NMR (CDCl₃): δ = 2.43 ppm (3H, s, 4-CH₃); 6.73 (1H, s, CH); 7.1–8.0 (14H, m, arom. H).

C₂₁H₁₈O₂S₅ (462.4) Ber. C 56.23 H 4.49 S 32.66 Gef. C 56.37 H 4.64 S 32.40

Bei der Chromatographie wurden zwei weitere Fraktionen isoliert: 1. 0.215 g Diphenyldisulfid und Di-*p*-tolylidisulfid (11:4), 2. 0.380 g *S*-Phenyl-*p*-toluolthiosulfonat und *S*-*p*-Tolyl-*p*-toluolthiosulfonat (5:17).

b) 1.54 g (5 mmol) **1i** und 275 mg (2.5 mmol) Thiophenol in 35 ml Aceton werden im Laufe von 5 min unter Rühren bei 0°C tropfenweise mit 3 ml 1 N NaOH versetzt. Nach einer weiteren 1 h Rühren bei 0°C gibt man 200 ml Eiswasser zu, extrahiert mit 200 ml Äther, schüttelt die Ätherphase zweimal mit je 200 ml eiskaltem NaCl-gesättigtem Wasser aus, trocknet über Calciumchlorid und dampft i. Vak. ein. Dieses Rohprodukt (1.363 g) liefert säulenchromatographisch (Laufmittel: Äther/Petroläther 1:4) folgende Fraktionen: 1. 300 mg eines Produkts, das bei erneuter Säulenchromatographie (Laufmittel: Äther/Petroläther 1:49) 216 mg Diphenyldisulfid und 47 mg (4%) Diphenyl-trithiocarbonat liefert, 2. 134 mg Diphenyl-trithiocarbonat (10%) und 3. 557 mg (48%) **4c**.

c) 32.4 g (0.2 mol) Lithium-*p*-toluolsulfinat werden, in 700 ml Dimethylformamid aufgeschlämmt, unter Rühren in 30 min bei 0°C mit 18.9 g (0.1 mol) Phenyl-chlordithioformiat versetzt. Die zunächst intensiv rote Farbe des Ansatzes geht im Laufe von 2 h allmählich in gelb über. Nach insgesamt 3 h Rühren wird mit 600 ml Benzol versetzt und fünfmal mit je 800 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Benzolphase über Molekularsieb (3 Å) und Einengen i. Vak. werden 20.4 g Rohprodukt erhalten. Beim Digerieren des Rohprodukts mit Äther/Petroläther (1:1) kristallisieren 6.7 g (29%) **4c**. Einengen der Digerierflüssigkeit und nachfolgende Säulenchromatographie des Rückstands (Laufmittel: Methylchlorid) führen zu weiteren 1.4 g (6%) **4c**.

p-Tolyl-[(*p*-tolylsulfonyl)(*p*-tolylthio)methyl]-trithiocarbonat (**4d**)

a) 3.22 g (10 mmol) **1k** in 100 ml Methylenchlorid werden bei –25°C portionsweise mit Tetrabutylammonium-boranat versetzt, bis die Farbe nach gelb umschlägt (Verbrauch 254 mg, 0.99 mmol). Die Aufarbeitung wie bei **4c** (a) liefert nach Säulenchromatographie (Laufmittel: Äther/Petroläther 1:3) 1.39 g (57%) **4d**, gelbe Kristalle, Schmp. 88–89°C (aus Äthanol).

UV (CCl₄): 268 nm (log ϵ 3.83); 312 (3.85; $\pi \rightarrow \pi^*$). — IR (CCl₄): 1338, 1157 (SO₂); 1080 cm⁻¹ (C=S). — NMR (CCl₄): δ = 2.27, 2.35, 2.37 ppm (9H, 3s, 3 4-CH₃), 6.50 (1H, s, CH), 6.8–7.8 (12H, m, arom. H).

C₂₃H₂₂O₂S₅ (490.7) Ber. C 56.23 H 4.49 S 32.66 Gef. C 56.37 H 4.64 S 32.40

b) 4.86 g (30 mmol) Lithium-*p*-toluolsulfinat werden in 135 ml 25proz. Aceton aufgeschlämmt und unter Rühren bei Raumtemp. in 40 min mit der Lösung von 3.22 g (10 mmol) **1k** in 50 ml Aceton versetzt. Nach weiteren 30 min Rühren ist der Ansatz entfärbt. Er wird 1 h bei 0°C belassen und dann filtriert. Der abfiltrierte Niederschlag (110 mg) wird in heißem Benzol gelöst. Dabei kristallisiert Di-*p*-tolylidisulfon aus (Massenspektrum: *m/e* 308, M⁺). Aus der Mutterlauge wird Bis(*p*-tolylsulfonyl)trisulfid erhalten (Massenspektrum: *m/e* 404, M⁺). Das Filtrat wird i. Vak. eingengt, dann wird mit 200 ml Wasser versetzt und mit 200 ml Benzol ausgeschüttelt. Der über Calciumchlorid getrocknete Auszug liefert beim Einengen 2.46 g Rohprodukt. Dieses wird säulenchromatographiert (Laufmittel: Äther/Petroläther 1:3). Folgende Fraktionen werden erhalten: 1. 290 mg Di-*p*-tolyl-trithiocarbonat, 2. 973 mg *S*-*p*-Tolyl-*p*-toluolthiosulfonat und 3.411 mg (17%) **4d**.

Reaktion von 4c mit Piperidin: 2.31 g (5 mmol) **4c** in 25 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C in 10 min mit 0.85 g (10 mmol) Piperidin in 25 ml Äther versetzt. Nach Einengen i. Vak.

wird der Rückstand säulenchromatographiert (Laufmittel: Äther/Petroläther 3:7). Man erhält 0.92 g (70%) Diphenyl-trithiocarbonat und anschließend beim Eluieren mit Methylenechlorid 0.57 g (89%) Thioformpiperidid.

[*(Methylsulfonyl)(phenylthio)methyl*]phenyldisulfid (**5a**): 55 mg (0.5 mmol) Thiophenol in 3 ml 90proz. Aceton werden bei 10°C in 1 min unter Rühren mit 116 mg (0.5 mmol) **1a** in 3 ml Aceton versetzt. Nach Abziehen des Acetons i. Vak. wird das Wasser azeotrop mit Benzol abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt (171 mg) liefert beim Digerieren mit wenig eiskaltem Äther 105 mg (62%) farblose Kristalle, Schmp. 102–104°C (aus Tetrachlorkohlenstoff). Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 30 mg (18%) gewinnen.

IR (CHCl₃): 1320, 1143 cm⁻¹ (SO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.07 ppm (3 H, s, CH₃SO₂); 4.98 (1 H, s, CH); 7.1–7.6 (10 H, m, arom. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 38.35 ppm (CH₃SO₂); 80.00 (CH); 128.1–135.7 (aromat. C).

C₁₄H₁₄O₂S₄ (342.5) Ber. C 49.13 H 4.12 S 37.40 Gef. C 48.75 H 4.08 S 36.98

p-Tolyl[*(p*-tolylsulfonyl)*(p*-tolylthio)methyl]disulfid (**5b**): 12.88 g (0.04 mol) **1k** in 100 ml 90proz. Aceton werden bei 10°C unter Rühren in 2 min mit 4.97 g (0.04 mol) *p*-Thiokresol in 50 ml Aceton versetzt. Nach weiteren 5 min Rühren ist die Lösung entfärbt. Durch Zusatz von 25 ml Wasser lassen sich 13.10 g (73%) **5b** ausfällen, die mit wenig absol. Äthanol gewaschen werden. Schmp. 107–108°C (aus Tetrachlorkohlenstoff). Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 4.45 g (26%) gewinnen. Gesamtausb. quantitativ.

IR (KBr): 1316, 1307, 1296, 1147 cm⁻¹ (SO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30 ppm (6 H, s, 2 4-CH₃); 2.46 (3 H, s, 4-CH₃); 4.92 (1 H, s, CH); 6.8–8.0 (12 H, m, arom. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.07 ppm (4-CH₃); 21.21 (4-CH₃); 21.76 (4-CH₃); 82.07 (CH); 127.9 bis 145.4 (aromat. C).

C₂₂H₂₂O₂S₄ (446.4) Ber. C 59.19 H 4.97 S 28.67 Gef. C 59.02 H 4.94 S 28.41

Reaktion von 1i mit Natrium-thiophenolat: 1.54 g (5 mmol) **1i** in 25 ml 90proz. Aceton werden bei 0°C mit 0.55 g (5 mmol) Thiophenol in 5 ml Aceton versetzt. Die Lösung entfärbt sich sofort (das als Zwischenprodukt gebildete Phenyl[*(p*-tolylsulfonyl)(phenylthio)methyl]disulfid ließ sich dünnstschichtchromatographisch und NMR-spektroskopisch nachweisen). Nach 5 min werden 5 ml 1 N NaOH zugesetzt, wobei eine rotgelbe Färbung entsteht. Nach weiteren 15 min wird mit 300 ml Wasser und 150 ml Äther aufgearbeitet. Die Ätherphase wird über Molekularsieb (3 Å) getrocknet und liefert nach Einengen i. Vak. und Digerieren des Rückstands mit eiskaltem 96proz. Äthanol 1.26 g (96%) Diphenyl-trithiocarbonat.

Umsetzung von 5a mit Natriumhydroxid: 684 mg (2 mmol) **5a** in 25 ml Aceton werden unter Rühren bei 10°C tropfenweise mit 2 ml 1 N NaOH versetzt. Die Farbe schlägt nach gelb um, und die Lösung wird weitere 20 min bei 0°C gerührt. Nach Zusatz von 200 ml Eiswasser wird mit 100 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase zweimal mit je 50 ml Eiswasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Eindampfen i. Vak. hinterbleiben 408 mg Rohprodukt, die säulenchromatographiert werden (Laufmittel: Äther/Petroläther 1:49). Auf diese Weise lassen sich 64 mg (15%) Diphenyldisulfid sowie 0.226 g (43%) Diphenyl-trithiocarbonat isolieren. Beim Eluieren mit Methylenechlorid werden außerdem noch 40 mg (10%) **4b** gewonnen.

Bei einem Versuch, **1a** nach Methode B darzustellen (Ansatz: 0.1 mol), wurden 26% **4b**, 32% **5a** und 15% Diphenyl-trithiocarbonat isoliert.

Umsetzung von 5b mit 1d: 4.46 g (10 mmol) **5b** und 2.94 g (10 mmol) **1d** in 200 ml Aceton werden bei 10°C unter Rühren tropfenweise mit 1 N NaOH versetzt, bis die Farbe nach gelb umschlägt (Basenverbrauch 1 ml). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird mit 200 ml Wasser versetzt, mit 200 ml Benzol ausgeschüttelt, die Benzolphase noch zweimal mit je

200 ml NaCl-gesättigtem Wasser gewaschen und über Calciumsulfat getrocknet. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel säulenchromatographiert (Äther/Petroläther 1:4). Folgende Fraktionen werden erhalten: 1. 2.60 g eines Gemisches von *S-p*-Tolyl-*p*-toluolthiosulfonat (6, R = R''' = *p*-CH₃C₆H₄) und *S-p*-Tolyl-benzolthiosulfonat (6, R = C₆H₅, R''' = *p*-CH₃C₆H₄). Beim Eluieren mit Methylenchlorid erscheint 2. 3.76 g eines 1:1-Gemisches von **4d** und Phenyl-[(*p*-tolylsulfonyl)(*p*-tolylthio)methyl]-trithiocarbonat (**4e**) (das Mengenverhältnis wurde durch Integration des NMR-Spektrums in CCl₄ bestimmt). Beim Digerieren dieser Fraktion mit 50 ml absol. Äthanol läßt sich eine geringe Menge gelber Kristalle (Schmp. ≈ 128°C) isolieren, deren NMR-Spektrum dem für **4e** erwarteten entsprach: NMR (CDCl₃): δ = 2.32 ppm (3H, s, 4-CH₃), 2.42 (3H, s, 4-CH₃), 6.65 (1H, s, CH), 6.9–8.0 (13H, m, arom. H). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus absol. Äthanol erhielt man analysenreines **4e**, Schmp. 130–132°C.

C₂₂H₂₀O₂S₅ (476.4) Ber. C 55.46 H 4.23 S 33.58 Gef. C 55.32 H 4.23 S 33.14

Methyl(phenylthiothiocarbonyl)malonsäure-diäthylester (13)

Methode A: Eine Aufschlammung von 0.6 g (25 mmol) Natriumhydrid in 75 ml Dimethylformamid/Benzol (2:1) wird unter Eiskühlung tropfenweise mit der Lösung von 4.35 g (25 mmol) Methylmalonsäure-diäthylester in 15 ml Dimethylformamid versetzt. Nach 30 min Rühren bei 0°C wird die so erhaltene Lösung des Natriumsalzes bei 10°C langsam der Lösung von 7.70 g (25 mmol) **1i** in 25 ml Benzol zugesetzt. Nach weiteren 45 min Rühren und Zusatz von 100 ml Benzol wird dreimal mit je 250 ml NaCl-gesättigtem Eiswasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Benzolphase über Calciumchlorid und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleiben 9.0 g Rohprodukt. Säulenchromatographie mit Methylenchlorid als Eluierungsmittel liefert 4.64 g (57%) **13**, rotes Öl, *n*_D²⁰ 1.5599 (nach Molekulardestillation bei 100°C/0.15 Torr).

UV (Äthanol): 321 nm (log ε 3.84; π → π*), 492 (1.12; n → π*). — IR (CCl₄): 1745 (C=O); 1250 (C—O); 1100 cm⁻¹ (C=S). — NMR (CDCl₃): δ = 1.28 ppm (6H, t, 2 CH₂CH₃); 2.03 (3H, s, CH₃); 4.28 (4H, q, 2 CH₂CH₃); 7.43 (5H, s, arom. H). — MS: *m/e* 326 (M⁺), 282, 217, 153, 145, 129, 117, 109, 101, 99, 83, 77.

C₁₅H₁₈O₄S₂ (326.3) Ber. C 55.21 H 5.56 S 19.62 Gef. C 55.40 H 5.65 S 19.54

Methode B: Verfährt man wie unter A, legt aber das Natriumsalz des Methylmalonsäure-diäthylesters vor, so erhält man 4.8 g (59%) **13**.

S',S''-Diphenyl-S-p-tolyl-trithioorthoformiat-S,S-dioxid (15): Zu 100 ml einer 0.4 M äther. Phenyllithium-Lösung tropft man unter Stickstoff bei –50°C in 40 min die Lösung von 6.16 g (20 mmol) **1i** in 50 ml Tetrahydrofuran. Nach weiteren 45 min bei –50°C werden 15 ml Methanol zugesetzt. Darauf wird in 400 ml Eiswasser gegossen und zweimal mit je 400 ml Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird über Natriumsulfat getrocknet und das nach Einengen i. Vak. hinterbleibende Rohprodukt (7.80 g) säulenchromatographiert (Laufmittel: Äther/Petroläther 1:1). Die Hauptfraktion besteht aus 6.49 g (84%) **15**, Schmp. 87–88°C (aus Äthanol).

IR und ¹H-NMR s. S. 2352. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.63 ppm (CH₃); 80.71 (CH); 128.9–145.1 (aromat. C). Einstrahlung bei 517 Hz führte zur völligen Entkopplung des Signals bei δ = 80.71 ppm. Eine Verschiebung der Einstrahlfrequenz um 100 Hz nach niedrigerem Feld ließ das Signal als Dublett erscheinen. Damit ist die isomere Struktur, nämlich (*p*-Tolylsulfonyl)bis(phenylthio)methanthiol, ausgeschlossen.

C₂₀H₁₈O₂S₃ (386.3) Ber. C 62.17 H 4.70 S 24.84 Gef. C 62.10 H 4.71 S 24.65

*1-Äthylthio-1,2-bis(phenylthio)-2-*p*-tolylsulfonyläthylen (19a):* Zur Lösung von 15.41 g (50 mmol) **1i** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei –40 bis –50°C unter gelegentlichem Um-

schütteln eine Grignard-Lösung gegeben, bereitet aus 3.65 g (0.15 mol) Magnesium und 5.45 g (0.05 mol) Äthylbromid in 50 ml Äther. Anschließend wird auf Eiswasser gegossen und mit Schwefelsäure angesäuert. Nach Ausschütteln mit 200 ml Äther wird die Ätherphase mit 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, dreimal mit je 200 ml NaCl-gesättigtem Wasser ausgeschüttelt und über Molekularsieb (3 Å) getrocknet. Eindampfen i. Vak. hinterläßt 11.29 g Rohprodukt, das säulenchromatographiert (Laufmittel: Äther/Petroläther 1:1) wird. Die Hauptfraktion besteht aus 8.61 g (75%) **19a** (Gemisch des (*E*)- und des (*Z*)-Isomeren). Nach einiger Zeit erstarrt das Öl, Schmelzbereich (nach Digerieren mit Äther/Petroläther) 83–110°C). Nach Umkristallisation aus Dioxan/Petroläther ändert sich das Mengenverhältnis der Isomeren, Schmp. 116–117°C.

UV (C_6H_{12}): 323 nm ($\log \epsilon$ 4.03; $\pi \rightarrow \pi^*$). — In C_2H_5OH : 326 nm ($\log \epsilon$ 4.04; $\pi \rightarrow \pi^*$). — IR (KBr): 1317, 1148 cm^{-1} (SO_2). — NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.70$ ppm (6H, 2 t, 2 CH_2CH_3), 1.87, 1.92 (6H, 2 s, 2 4- CH_3), 2.38, 2.41 (4H, 2 q, 2 CH_2CH_3), 6.6–8.2 (28H, m, arom. H).

$C_{23}H_{22}O_2S_4$ (458.7) Ber. C 60.20 H 4.84 S 27.97 Gef. C 60.16 H 4.93 S 27.67

1,1,2-Tris(phenylthio)-2-p-tolylsulfonyläthylen (19b): Zur Lösung von 0.616 g (20 mmol) **1i** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei –40 bis –50°C unter gelegentlichem Umschütteln die Lösung von 20 mmol Phenylmagnesiumbromid in 50 ml Äther gegeben. Dabei schlägt die Farbe von rot nach gelb um. Danach wird wie oben aufgearbeitet. Der aus der Ätherphase erhaltene Rückstand (2.92 g) liefert beim Anreiben mit Äther 2.67 g (53%) **19b**, Schmp. 139–140°C (aus Acetonitril). Aufarbeitung aller Mutterlaugen, zuletzt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Methylenchlorid), ließ die Ausb. auf insgesamt 4.49 g (89%) steigen.

UV ($CHCl_3$): 336 nm ($\log \epsilon$ 4.17; $\pi \rightarrow \pi^*$). — IR ($CHCl_3$): 1318, 1305, 1293, 1150 cm^{-1} (SO_2). — NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.33$ ppm (3H, s, 4- CH_3), 6.3–8.1 (19H, m, arom. H).

$C_{27}H_{22}O_2S_4$ (506.7) Ber. C 63.98 H 4.35 S 25.31 Gef. C 63.40 H 4.31 S 25.48

1-Phenylthio-2-p-tolylsulfonyl-1,2-bis(p-tolylthio)äthylen (19c): 20 mmol **1k** werden wie oben umgesetzt. Ausb. 4.24 g (79%) (Gemisch des (*E*)- und des (*Z*)-Isomeren), Schmp. 131 bis 133°C (aus Äthanol).

UV ($CHCl_3$): 337 nm ($\log \epsilon$ 4.21; $\pi \rightarrow \pi^*$). — IR ($CHCl_3$): 1320, 1305, 1295, 1150 cm^{-1} (SO_2). — NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.2$ –2.4 ppm (9H, 3 s, 3 CH_3); 6.3–8.0 (17H, m, arom. H).

$C_{29}H_{26}O_2S_4$ (534.8) Ber. C 65.16 H 4.87 S 24.15 Gef. C 65.55 H 4.80 S 23.70

[47/74]