

Thion- und Dithioester, XVI¹⁾

Dithionoxalester

Klaus Hartke* und Holger Hoppe

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg,
D-3550 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

Eingegangen am 29. März 1974

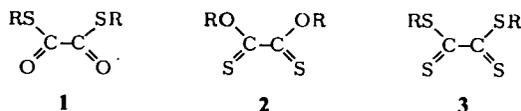
Die Dithionoxalester **2** entstehen aus ätherischen Lösungen der Oxaldiimidssäureester **4** mit Schwefelwasserstoff bei -10 bis -20°C in Gegenwart von 2 mol Eisessig. Die IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, UV- und Massenspektren von **2** werden diskutiert. Unter Basenkatalyse isomerisieren die Dithionoxalester **2** zu den Dithioloxalestern **1**, mit Kaliumhydrogensulfid in Äthanol werden sie zu den 2-Alkoxythionessigsäureestern reaktiv partiell entschweifelt, wie die Umsetzung des Dithiooxal säure-*O,O*-diäthylesters (**2b**) zum 2-(Äthoxy)thioessigsäure-*O*-äthylester (**5**) zeigt. Eine von *Fetkenheuer* und *Lecus*⁴⁾ als Tetrathiooxal säure-dimethylester beschriebene Substanz konnte als 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion (**7**) identifiziert werden.

Thiono and Dithio Esters, XVI¹⁾

Dithionooxalic Esters

Dithionooxalic esters **2** have been obtained by treatment of ethereal solutions of dialkyl oxalimidates **4** with hydrogen sulfide at -10 to -20°C in the presence of 2 moles of glacial acetic acid. The i. r., $^1\text{H n. m. r.}$, u. v., and mass spectra of **2** are discussed. Under base catalysis the dithionooxalic esters **2** isomerise to the dithiolooxalic esters **1**. Potassium hydrogen sulfide in ethanol desulfurises **2** to yield 2-(alkoxy)thionoacetic esters. This has been shown with *O,O*-diethyl dithiooxalate (**2b**), which is converted to ethyl 2-(ethoxy)thioacetate (**5**). A substance described by *Fetkenheuer* and *Lecus*⁴⁾ as dimethyl tetrathiooxalate has been identified as 4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thione (**7**).

Dithioloxalester **1** sind eine gut charakterisierte Gruppe schwefelhaltiger Oxalester, zumal sie aus Oxalylchlorid und Thiolen leicht zugänglich sind²⁾. Demgegenüber finden sich in der Literatur nur spärliche und zum Teil widersprüchliche Angaben über die Dithionoxalester **2**³⁾ und die Tetrathiooxalester **3**⁴⁾.



¹⁾ XV. Mitteil.: K. Hartke und G. Götz, Chem. Ber. 107, 566 (1974).

²⁾ H. Staudinger, Ber. Deut. Chem. Ges. 41, 3558 (1908); H. O. Jones und H. S. Tasker, J. Chem. Soc. 1909, 1904.

³⁾ Y. Sakurada, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A 10, 67 (1926) [C. 1927 I, 1300], sowie ebenda A 10, 79 (1926) [C. 1927 I, 301].

⁴⁾ B. Fetkenheuer, H. Fetkenheuer und H. Lecus, Ber. Deut. Chem. Ges. 60, 2528 (1927).

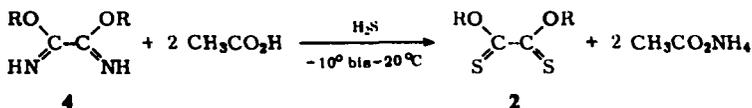
*Sakurada*³⁾ will die Dithionoxalester **2a–c** (R = CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇) und den Tetrathiooxalsäure-diäthylester **3** (R = C₂H₅) aus den jeweiligen Oxaldiimidsäure-dialkylestern **4** bzw. dem Dithiooxaldiimidsäure-diäthylester mit Schwefelwasserstoff in Äther erhalten haben. Sowohl *Fetkenheuer* und *Lecus*⁴⁾ als auch *Woodburn* und *Sroog*⁵⁾ konnten durch Nacharbeiten der Vorschrift für **3** jedoch wahrscheinlich machen, daß Tetrathiooxalester auf diesem Wege nicht entstehen. Nach unseren eigenen Erfahrungen gilt dies auch für die Dithionoxalester **2**. Durch ein eingehenderes Studium der Reaktion ist es uns jedoch gelungen, einen allgemeinen Syntheseweg für **2** aus den Oxaldiimidsäureestern **4** auszuarbeiten und Widersprüche über den vermeintlichen Tetrathiooxalsäure-dimethylester⁴⁾ aufzuklären.

A. Oxaldiimidsäure-dialkylester **4**

Eine preiswerte Darstellungsmethode des Oxaldiimidsäure-diäthylesters (**4b**) aus wäßrig-äthanolischer Natriumcyanidlösung und Chlor ist bereits von *Nef*⁶⁾ angegeben, von *Behun*⁷⁾ später in den Ausbeuten entscheidend verbessert worden. Nach unseren Erfahrungen entweicht bei der von *Behun* eingehaltenen Reaktionstemperatur (–10 bis –15°C) noch zu viel nicht umgesetztes Chlor, und wir erzielten um 0°C Ausbeuten über 80%. Alle übrigen Oxaldiimidsäureester sind auf diesem Wege nicht in nennenswerten Mengen zugänglich und lassen sich bisher nur durch basenkatalysierte Alkoholaddition an relativ teures Dicyan gewinnen^{8,9)}.

B. Dithionoxalester **2**

Ließen wir die Oxaldiimidsäure-dialkylester **4** in Äther bei 0°C mit Schwefelwasserstoff reagieren, so konnten wir entgegen *Sakurada*³⁾ neben verschwindenden Mengen brauner Öle nur Dithiooxamid als Hauptprodukt isolieren. Offenbar reagiert der intermediär auftretende Dithionoxalester bereits bei 0°C sehr schnell mit dem bei der Sulphydrolyse gebildeten Ammoniak. Nach unseren Erfahrungen gelingt die gewünschte Reaktion jedoch mühelos, wenn man dem Ansatz 2 mol Eisessig zusetzt und bei –10



	R		R
a	CH ₃	d	i-C ₃ H ₇
b	C ₂ H ₅	e	n-C ₄ H ₉
c	n-C ₃ H ₇	f	n-C ₅ H ₁₁

³⁾ H. M. Woodburn und C. E. Sroog, J. Org. Chem. **17**, 371 (1952).

⁶⁾ J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **287**, 265 (1895).

⁷⁾ Wyandotte Chem. Co. (Erf. J. D. Behun), US-Pat. 3112334 (26. Nov. 1963) [C. A. **60**, 5342c (1964)].

⁸⁾ H. Weidinger und J. Kranz, Chem. Ber. **97**, 1599 (1964).

⁹⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erf. H. Cordes, J. Kranz, D. Neubauer und H. Weidinger), D. A. S. 1443432 (5. Nov. 1970) [C. A. **74**, 87386e (1971)].

bis -20°C arbeitet. Unter diesen Bedingungen wird der abgespaltene Ammoniak protoniert und scheidet sich als festes Ammoniumacetat ab. Die so erhaltenen Dithionoxalester **2** sind dunkelrote bis braune, unangenehm riechende und an der Luft rauchende Flüssigkeiten, während *Sakurada*³⁾ sie als gelbe Öle beschreibt. Da außerdem die von uns gefundenen Siedepunkte um wenigstens 30°C höher liegen, sind wir der Ansicht, daß *Sakurada* die gesuchten Dithionoxalester **2** nie in Händen hatte, zumal er seine Produkte lediglich durch S-Bestimmungen charakterisierte (vgl. auch Tab. 2, exp. Teil).

Die Struktur der Dithionoxalester **2** ergibt sich zweifelsfrei aus den analytischen und spektroskopischen Daten. Die IR-Spektren zeigen zwei starke, für die C=S-Gruppe charakteristische Banden um 1260 cm^{-1} ($1252-1271$) und 1050 cm^{-1} (1030 bis 1059)¹⁰⁻¹²⁾. Ferner läßt sich die Lage des $^1\text{H-NMR}$ -Signals für die α -ständigen Protonen am Alkylrest (z. B. für **2a** Singulett bei $\delta = 4.18$ ppm) nur mit einer Alkoxygruppe, jedoch nicht mit einer Alkylthiogruppe in Einklang bringen. Die dunkelbraune Farbe der Thionoxalester **2** geht auf eine Bande bei 398 nm ($\log \epsilon = 2.2-2.3$) zurück; ferner beobachtet man bei 285 nm eine Schulter ($\log \epsilon = 3.7$) und bei 255 nm ($\log \epsilon = 4.0-4.1$) ein weiteres Maximum. Im Massenspektrometer unterliegen die Ester einer Thion-Thiol-Isomerisierung¹³⁾, da unter den registrierten Bruchstücken sowohl Fragmente des Thionesters als auch des Thioesters (z. B. für **2a** m/e 47 $[\text{SCH}_3]^+$ oder für **2b** m/e 61 $[\text{SC}_2\text{H}_5]^+$) gefunden werden. Charakteristisch ist ferner die Eliminierung der O-Alkylgruppe als Aldehyd, die selbst bei den höheren Homologen die hier zu erwartende Abspaltung von Alken in den Hintergrund treten läßt. Mit unterschiedlicher Intensität beobachtet man Bruchstücke mit halber Molekülmasse, auf eine Spaltung der zentralen C-C-Bindung hindeutend.

Die im Massenspektrometer beobachtete Isomerisierung der Dithionoxalester **2** zu den thermodynamisch stabileren Dithioloxalestern **1** tritt bei der Destillation nur in geringem Maße auf. Sie läßt sich am Beispiel von **2a** besonders leicht NMR-spektroskopisch verfolgen, da hier das CH_3 -Singulett der Methylprotonen beim Übergang **2a** \rightarrow **1a** um etwa 1.8 ppm zu höherem Feld verschoben wird. Die thermische Stabilität von **2** zeigt sich bei diesen Versuchen u. a. darin, daß eine Probe von **2a** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ohne erkennbare Veränderung 1 h auf 105°C erhitzt werden konnte. In Gegenwart von Basen erfolgt die Thion-Thiol-Umlagerung allerdings erstaunlich schnell. Erwärmt man eine Probe in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, so läuft die Isomerisierung bereits bei 70°C mit merklicher Geschwindigkeit ab und ist bei 100°C vollständig. Als noch wirksamerer Katalysator erwies sich $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$; hierin war eine Probe von **2a** schon bei Erreichen von 50°C fast vollständig umgelagert. Diese Isomerisierung der Thionoxalester verläuft vermutlich über ionische Zwischenstufen.

10) P. Reynaud und R. C. Moreau, Bull. Soc. Chim. France **1964**, 2999.

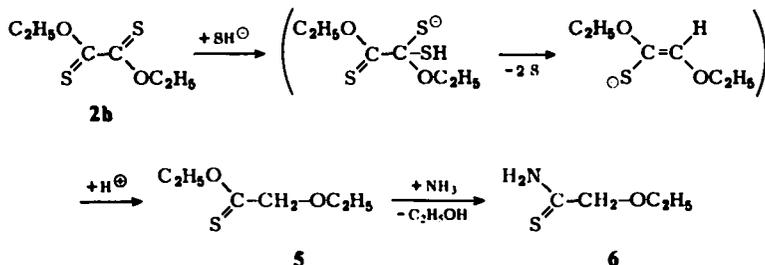
11) R. Mayer, E. Schinke, P. Rosmus und S. Scheithauer, J. Prakt. Chem. **312**, 767 (1970).

12) P. Raizman und Q. E. Thompson in J. H. Karchmer, The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds, Bd. II, S. 252, Wiley-Interscience, New York 1972.

13) Für vergleichbare Beobachtungen bei der Massenspektrometrie anderer Thioncarbon-säureester vgl. R. Mayer, P. Rosmus, M. v. Ardenne, K. Steinfeldler und R. Tümmeler, Z. Naturforsch. **22B**, 1291 (1967), sowie A. Ohno, Y. Onishi, T. Koizumi und G. Tsuchihashi, Tetrahedron Lett. **1968**, 4031.

Thion-Thiol-Umlagerungen sind verschiedentlich beschrieben worden, wobei Triäthylamin¹⁴⁾, Triäthylxonium-tetrafluorborat¹⁵⁾ und Methyljodid¹⁶⁾ katalytisch wirken.

Entsprechend anderen Thionverbindungen mit einem potenten Elektronenakzeptor in α -Stellung zur C=S-Gruppe neigen auch die Dithionoxalester **2** zu Entschwefelungsreaktionen¹⁷⁾. So erhielten wir aus **2b** mit Kaliumhydrogensulfid in wasserfreiem Äthanol nicht das gewünschte Kaliumsalz der Tetrathiooxalsäure, sondern nur den 2-(Äthoxy)thioessigsäure-O-äthylester (**5**), der mit Ammoniak das bekannte 2-(Äthoxy)thioacetamid (**6**) liefert. Die analoge Umsetzung in aprotischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran ergab lediglich den zugehörigen Dithiolester **1** (R = C₂H₅).



Enttäuschend verliefen Versuche zur basenkatalysierten Kondensation von **2** mit CH-aciden Verbindungen. Mit Malonsäurederivaten in Gegenwart von Alkalialkoholat entstanden dunkelrote wasserlösliche Festsubstanzen von wechselnder elementarer Zusammensetzung, die sich jeder weiteren kontrollierten Reaktion entzogen. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu der Kondensationsfreudigkeit anderer aliphatischer Thion- und Dithioester¹⁸⁾ und zu den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der sauerstoffanalogen Oxalester bei Claisen-Kondensationen. Über die sehr glatt verlaufenden Umsetzungen von **2** mit Aminen zu Dithiooxamiden soll demnächst berichtet werden.

C. Versuche zur Darstellung der Tetrathiooxalester **3**

Durch Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Natriumamalgam und anschließende Methylierung mit Methylchlorid erhielten *Fetkenheuer* und *Lecus*⁴⁾ neben Dimethylsulfid, Dimethyl-trithiocarbonat und Tetrakis(methylthio)äthylen zwei Substanzen gleicher Summenformel vom Schmp. 71.6°C und 100.9°C, die sie als Isomere des Tetrathiooxalsäure-dimethylesters ansahen. Die angekündigte nähere Beschreibung der analog verlaufenden Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Natrium in flüssigem Ammoniak sowie die Aufklärung der unerwarteten Isomerie des Tetrathiooxalsäure-dimethylesters ist unseres Wissens nicht erfolgt. Lediglich die kristallographischen Daten beider Isomeren wurden von *Himmel*¹⁹⁾ publiziert.

¹⁴⁾ H. Viola, Dissertation, Univ. Dresden 1969.

¹⁵⁾ T. Oishi, M. Mori und Y. Ban, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1777.

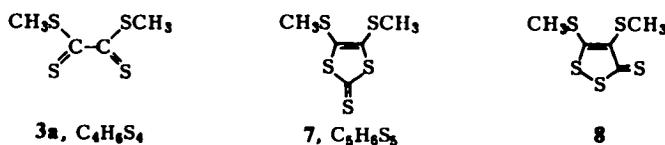
¹⁶⁾ M. Eto, M. Sasaki, M. Iio, M. Eto und H. Ohkawa, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4263.

¹⁷⁾ R. Mayer, *Quart. Rep. Sulf. Chem.* **5**, 125 (1970).

¹⁸⁾ Vgl. z. B. K. Hartke und L. Peshkar, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **301**, 601 (1968); K. Hartke und B. Seib, ebenda **303**, 625 (1970), und *Pharmazie* **25**, 517 (1970); K. Hartke und O. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1637.

¹⁹⁾ H. Himmel, *Z. Kristallogr., Mineral.* **65**, 496 (1927) [C. **1927** II, 1340].

Nachdem die Dithiooxaldiimidsäure-dialkylester sich nicht mit Schwefelwasserstoff analog dem unter **B** beschriebenen Weg in die gesuchten Tetrathiooxalester überführen ließen und auch alle denkbaren Varianten dieses Verfahrens bei verschiedenen pH-Werten und in unterschiedlichen Lösungsmitteln fehlgeschlagen waren, haben wir versucht, die langwierige Synthese von *Fetkenheuer* und *Lecus*⁴⁾ nachzuvollziehen. Allerdings wählten wir hierfür aus Kostengründen den nicht näher spezifizierten zweiten Weg der Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Dabei erhielten wir in geringer Ausbeute eine hellgelbe, kristalline Substanz vom Schmp. 101°C, die vermutlich mit dem von *Fetkenheuer* und *Lecus*⁴⁾ erhaltenen höher schmelzenden Isomeren (Schmp. 100.9°C) identisch sein dürfte. Die von den älteren Autoren hierfür vorgeschlagene Struktur **3a** kann jedoch nicht zutreffen, da sowohl mit Ammoniak als auch primären und sekundären Aminen keine Reaktion zu den erwarteten Dithiooxamiden eintritt. Nach unseren Ergebnissen handelt es sich um das 1,3-Dithiol-2-thion **7**, das eine verblüffend ähnliche elementare Zusammensetzung wie **3a** aufweist (vgl. Tab. 1)^{20,20a)}.

Tab. 1. Analytische Daten von **3a** und **7**

	Analyse			Schmp.	Mol.-Masse
	C	H	S		
3a	Ber. 26.35	3.32	70.34	—	182.35
7	Ber. 26.52	2.67	70.81	—	226.42
Lit. ⁴⁾	Gef. 26.29	3.19	70.18	100.9°C	187.5, 193.2, 201.8 kryosk. in Benzol
	Gef. 26.36	3.17	70.43		183.3 kryosk. in Eisessig
7	Gef. 26.42	2.69	71.06	101.0°C	229, 230 osmometr. in Benzol 226 massenspektrometr.

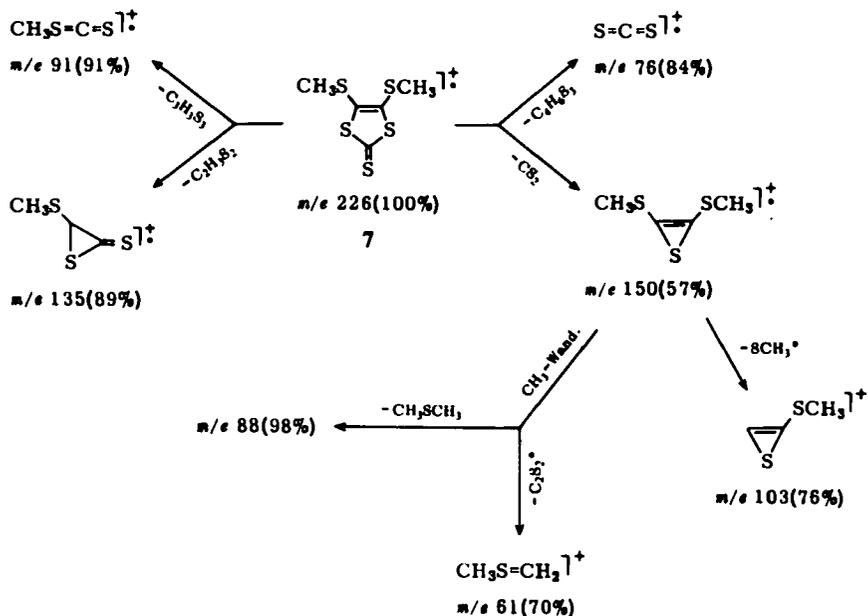
Die Summenformel $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}_5$ für **7** wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie abgesichert (vgl. experimenteller Teil). Das Massenspektrum zeigt den im nachstehenden Schema angegebenen Zerfall.

Diese Fragmentierung spricht für das 1,3-Dithiol-2-thion **7** und gegen die ebenfalls denkbare 3*H*-1,2-Dithiol-3-thion-Struktur **8**, die nach Beobachtungen von *Pedersen* und *Moeller*²¹⁾ ein starkes Bruchstück *m/e* 161 ($\text{M} - \text{HS}_2$) liefern sollte. Außerdem weist das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl_3) lediglich 3 Signale auf [bei 211 ($\text{C}=\text{S}$),

²⁰⁾ *U. Reuter*, Dissertation, Univ. Mainz 1974, hat auch das von *Fetkenheuer* beschriebene tiefer schmelzende Isomere (Schmp. 71.6°C) isoliert und schlägt dafür die Struktur 4-Methylthio-1,3-dithiol-2-thion vor (persönliche Mitteil. *G. Gattow* und *U. Reuter*).

^{20a)} *Anm. b. d. Korr.* (12. 8. 1974): **7** wurde kürzlich auch von *S. Wawzonek* und *S. M. Heilmann*, *J. Org. Chem.* **39**, 511 (1974), durch elektrochemische Reduktion von Schwefelkohlenstoff in Dimethylformamid erhalten. Diese Autoren isolierten durch Nacharbeiten von Lit.⁴⁾ auch das tiefer schmelzende *Fetkenheuer*-Isomere und identifizierten es ebenfalls als 4-Methylthio-1,3-dithiol-2-thion.

²¹⁾ *C. T. Pedersen* und *J. Moeller*, *Acta Chem. Scand.* **26**, 250 (1972).

Zerfall von **7** im Massenspektrometer bei 70 eV

136 ($\text{C}=\text{C}$) und 19 ppm (SCH_3), was ebenfalls nur durch die höhere Symmetrie von **7** verständlich wird. Das ^1H -NMR-Spektrum besteht erwartungsgemäß aus einem Singulett ($\delta = 2.50$ ppm, SCH_3) und wäre mit **8** nur unter der Annahme einer gleichen chemischen Verschiebung für beide SCH_3 -Gruppen vereinbar. Schließlich deutet auch die UV-Absorption nach Verlauf der Kurve und Lage der Maxima (vgl. experimenteller Teil) auf ein 1,3-Dithiol-2-thion, wenn man die Grundkörper beider Substanzklassen und substituierte Vertreter²²⁻²⁴) zum Vergleich heranzieht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir vielmals für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen, Herrn Dr. G. Schaden für die Aufnahme der Massenspektren und für wertvolle Hinweise zu ihrer Interpretation.

Experimenteller Teil

Die spektroskopischen Daten wurden mit folgenden Geräten erhalten: IR-Spektren mit dem PE 221 und PE 255 der Firma Perkin-Elmer, UV-Spektren mit dem Zeiss PMQ II, Massenspektren mit dem Varian MAT 111 sowie 711 und NMR-Spektren mit dem A60-A sowie T 60 der Varian Associates (Tetramethylsilan als innerer Standard, $\delta = 0.00$ ppm). Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Oxaldiimid säure-dialkylester **4**

a) Aus Dicyan: In die Lösung von 1.5 g Natrium in 150 ml des zugehörigen Alkohols werden unter Rühren bei 0 bis $+5^\circ\text{C}$ über einen Strömungsmesser 52.0 g (1 mol) trockenes

²²⁾ R. Mayer und B. Gebhardt, Chem. Ber. **97**, 1298 (1964).

²³⁾ J. Fabian und E. Fanghänel, J. Prakt. Chem. **308**, 287 (1967).

²⁴⁾ Vgl. l. c. ¹²⁾, S. 537.

Dicyan geleitet. Nicht umgesetztes Dicyan kondensiert man in einer nachgeschalteten Kühlfalle und treibt es mit trockenem Stickstoff erneut ins Reaktionsgefäß. Dann wird der überschüss. Alkohol abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

b) **4b** aus Natriumcyanid²⁵⁾: In eine Lösung von 49.0 g (1 mol) Natriumcyanid in 200 ml Äthanol und 400 ml Wasser wird 10 min bei 0°C bis höchstens +5°C unter kräftigem Rühren ein Chlorstrom von 0.75 g Cl₂/min über einen Strömungsmesser²⁶⁾ eingeleitet. Dann stellt man den Reaktionsansatz mit 0.1 N NaOH auf pH 12.1 ein und setzt das Chloreinleiten bis zur Gesamtmenge von 71.0 g (1 mol) fort. Nach weiteren 60 min wird portionsweise mit insgesamt 1.5 Liter Äther ausgeschüttelt und die organische Phase i. Vak. fraktioniert.

Tab. 2. Ausbeuten, Schmelzpunkte und spektroskopische Daten der Oxaldiimidsäure-dialkylester **4**

R	% Ausb.	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C) gef.	Lit.	IR (Film) NH (cm ⁻¹) C=N (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CCl ₄) (ppm)	
4a	CH ₃	76	45/12 30	46–48/148) 28–30	3329 1634	3.83 (s, CH ₃) 8.35–8.7 (s, NH)
4b	C ₂ H ₅	62 83 ^{a)}	64/11 37	73–81/30 ⁹⁾ 36–38	3329 1630	1.35 (t, CH ₃), 4.26 (q, CH ₂) 8.4 (s, NH)
4c	n-C ₃ H ₇	25	89/10 —	110/30 ⁹⁾	3329 1632	0.98 (t, CH ₃), 1.4–2.1 (m, CH ₂) 4.13 (t, OCH ₂), 8.33 (s, NH)
4d	i-C ₃ H ₇	51	67–70/10 —	— ^{b)}	3341 1633	1.25 (d, CH ₃), 5.13 (spt, CH) 8.3 (s, NH)
4e	n-C ₄ H ₉	21	119/11 —	123/15 ⁹⁾	3334 1633	0.93 (t, CH ₃), 1.0–2.0 (m, 2 CH ₂) 4.20 (t, OCH ₂), 8.26 (s, NH)
4f	n-C ₅ H ₁₁	24	134–136/10 —	— ^{b)}	3338 1636	0.94 (t, CH ₃), 1.0–2.0 (m, 3 CH ₂) 4.16 (t, OCH ₂), 8.33 (s, NH)

a) Nach Vorschrift b) aus NaCN.

b) C,H-Analyse liegt innerhalb der üblichen Fehlergrenze.

Dithiooxalsäure-O,O-dialkylester (Dithionoxalsäureester) 2: In die Lösung von 1 mol Oxaldiimidsäureester **4** und 120 g (2 mol) Eisessig in wasserfreiem Äther wird 2 h lang bei –10 bis –20°C unter Rühren ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom geleitet. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. filtriert man ausgefallenes Ammoniumacetat ab, extrahiert es mit Äther, wäscht die vereinigten organischen Phasen portionsweise mit der doppelten Menge Wasser und trocknet sie über Natriumsulfat. Nach Eindampfen i. Vak. wird das zurückbleibende braune Öl über eine Kolonne unter vermindertem Druck fraktioniert. Die reinen Ester **2** sind dunkelrot bis braun, riechen intensiv, z. T. unangenehm stechend und rauchen an der Luft (Tab. 3).

²⁵⁾ In Anlehnung an l. c. ⁷⁾.

²⁶⁾ Steht kein Strömungsmesser zur Verfügung, kann das bei –50°C in einer Kühlfalle verflüssigte und abgewogene Chlor auch mit einem Stickstoffstrom in das Reaktionsgefäß transportiert werden.

Tab. 3. Analytische und spektroskopische Daten der Dithiooxalsäure-*O,O*-dialkylester 2

R	% Ausö.	Sdp. (°C/Torr)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H S	IR (Film) C—S (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CCl ₄) (ppm)
2a	79	79/11 ^{a)} 24	C ₄ H ₆ O ₂ S ₂ (150.2)	Ber. 31.98 4.03 42.69 Gef. 31.74 4.13 42.79	1252 1058	4.18 (s, CH ₃)
2b	83	104/11 ^{a)}	C ₆ H ₁₀ O ₂ S ₂ (178.3)	Ber. 40.42 5.65 35.97 Gef. 40.47 5.70 36.05	1259 1047	1.46 (t, CH ₃) 4.58 (q, CH ₂)
2c	63	121/10	C ₈ H ₁₄ O ₂ S ₂ (206.3)	Ber. 46.57 6.84 — Gef. 46.53 6.94 —	1262 1058	1.05 (t, CH ₃), 1.79 (m, CH ₂) 4.49 (q, OCH ₂)
2d	75	105/10 ^{a)}	C ₈ H ₁₄ O ₂ S ₂ (206.3)	Ber. 46.57 6.84 — Gef. 46.74 7.02 —	1271 1030	1.41 (d, CH ₃) 5.63 (spt, CH)
2e	64	95/0.1	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ S ₂ (234.4)	Ber. 51.24 7.74 27.36 Gef. 51.59 7.95 27.24	1266 1045, 1059	0.99 (t, CH ₃), 1.0–2.2 (m, 2CH ₂) 4.53 (t, OCH ₂)
2f	59	102/0.05	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ S ₂ (262.4)	Ber. 54.92 8.45 24.44 Gef. 55.40 8.30 24.31	1262 1046	0.92 (t, CH ₃), 1.0–2.2 (m, 3CH ₂) 4.51 (t, OCH ₂)

a) *Sukurada*³⁾ gibt folgende Sdp. an: **2a** 50.–53°C/21 Torr, **2b** 80.–83°C/32 Torr, **2d** 91.–93°C/43 Torr.

2-(Äthoxy)thioessigsäure-O-äthylester (5): In die Lösung von 7.8 g (0.2 mol) Kalium in 250 ml trockenem Äthanol werden bei Raumtemp. 6.82 g (0.2 mol) Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann tropft man bei 0 bis +10°C unter Rühren 17.8 g (0.1 mol) **2b** zu, filtriert nach beendeter Reaktion vom ausgefallenen Schwefel ab, dampft i. Vak. ein und fraktioniert das zurückbleibende Öl: 9.6 g (65%) einer farblosen, überriechenden Flüssigkeit vom Sdp. 69°C/12 Torr.

IR (Film): 1270, 1030 cm^{-1} (C=S). -- $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.17$ ppm (t), 3.16 (q) (2-OCH₂CH₃); 1.43 (t), 4.58 (q) (Ester-OCH₂CH₃); 4.19 (s, CH₂).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (148.2) Ber. C 48.62 H 8.16 S 21.63 Gef. C 48.19 H 8.24 S 21.48

2-(Äthoxy)thioacetamid (6): In die Lösung von 7.41 g (0.05 mol) **5** in 50 ml Äther wird unter Eiskühlung Ammoniak eingeleitet, anschließend i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol/Äther umkristallisiert. 4.9 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 81°C (Lit.²⁷ 81°C).

IR (KBr): 3315, 3160 (NH₂), 1629, 1450 cm^{-1} (Thioamid). -- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.25$ ppm (t, CH₃), 3.64 (q, CH₂), 4.33 (s, CH₂), 9.23 (s, NH₂).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{NOS}$ (119.2) Ber. C 40.31 H 7.61 N 11.75 S 26.90

Gef. C 40.24 H 7.95 N 12.02 S 26.57

4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion (7): In 600 ml flüssigem Ammoniak werden bei -40°C unter kräftigem Rühren 23.0 g (1 mol) Natrium in kleinen Anteilen gelöst. Dann tropft man 76.1 g (1 mol) auf -40°C vorgekühlten Schwefelkohlenstoff hinzu, erwärmt unter weiterem Rühren auf Raumtemp. und entfernt Lösungsmittelreste im Rotationsverdampfer. Der grobkörnige, sandfarbene Rückstand wird in 500 ml 90proz. Äthanol gelöst. In die filtrierte Lösung leitet man 1 h bei 0°C einen mäßig kräftigen Strom von Methylchlorid ein, erhitzt anschließend noch 5 min zum Sieden und filtriert erneut. Beim Abkühlen fällt ein voluminöser, brauner Niederschlag aus, der mehrmals aus Äthanol/Chloroform (1:1) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wird. 4.6 g (6.1%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 101°C (Lit.⁴) 100.9°C).

IR (KBr): 1470, 1418, 1312, 1056 (C=S), 1033, 965, 898 cm^{-1} . -- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.50$ ppm (s, SCH₃). -- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 211$ ppm (C=S), 136 (>C=C<), 19 (SCH₃). -- UV (Cyclohexan): λ_{max} 380 nm (log $\epsilon = 3.97$), 306 (3.42), 267.5 (3.73).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{S}_5$ (226.4) Ber. C 26.52 H 2.67 S 70.81 Gef. C 26.42 H 2.69 S 71.06

Mol.-Masse (massenspektrometr.):

Summenformel	Ber.	Gef.
$^{12}\text{C}_5\text{H}_6^{32}\text{S}_5$	225.9073	225.9080
$^{12}\text{C}_4^{13}\text{CH}_6^{32}\text{S}_5$	226.9107	226.9092
$^{12}\text{C}_5\text{H}_6^{32}\text{S}_4^{34}\text{S}$	227.9031	227.9036
$^{12}\text{C}_4^{13}\text{CH}_6^{32}\text{S}_4^{34}\text{S}$	228.9065	228.9056

²⁷) Beilstein, Hauptwerk, Bd. 3, S. 260.