

Unerwartete und gezielte Synthese von 2-Alkyl(bzw. Aryl)thio-4λ⁴-[1,2,4]dithiazolo[1,5-b][1,2,4]dithiazolen

Joachim Goerdeler*, Heinz Hohage und Ibrahim Zeid

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

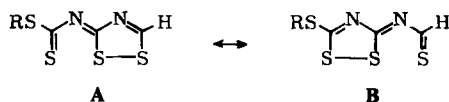
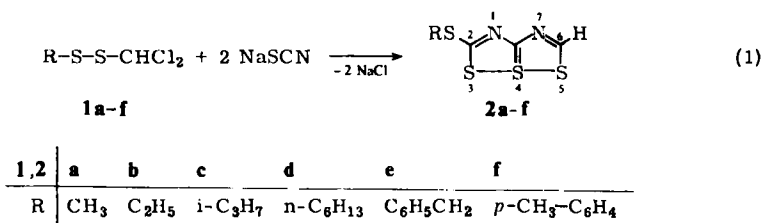
Eingegangen am 2. Februar 1976

Aus der Umsetzung einiger Alkyl(Aryl)-dichlormethyl-disulfide (1) mit Natriumthiocyanat einerseits, der Alkylierung und Schwefelung von 5-Formylamino-1,2,4-dithiazol-3-thion (3) andererseits wurden die Titelverbindungen 2 erhalten. Der erstgenannte Weg verläuft wahrscheinlich über Alkyl-dithiocyanatomethyl-disulfide (6), die unter anderen Bedingungen isolierbar sind.

Unexpected and Intended Synthesis of 2-Alkyl(Aryl)thio-4λ⁴-[1,2,4]dithiazolo[1,5-b][1,2,4]-dithiazoles

Alkyl(aryl) dichloromethyl disulfides (1) react with sodium thiocyanate to give the title compounds 2, which were obtained also by alkylation and sulfuration of 5-formylamino-1,2,4-dithiazole-3-thione (3). Probably alkyl dithiocyanatomethyl disulfides (6), which could be isolated under other conditions, are intermediates of the first mentioned reaction.

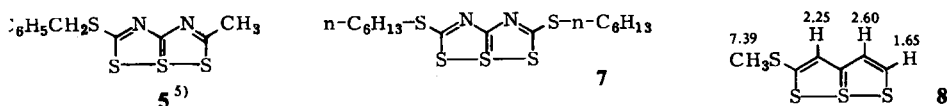
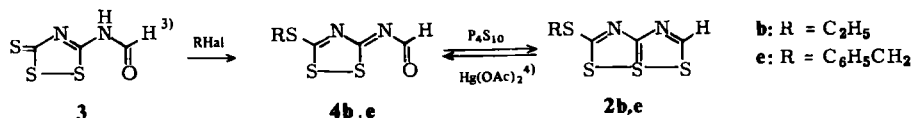
Vor einigen Jahren¹⁾ wurde beobachtet, daß Alkyl-dichlormethyl-disulfide beim Erwärmen mit Natriumthiocyanat in polaren Medien Verbindungen ergeben, in denen stöchiometrisch die beiden Chloratome durch zwei (SCN)-Gruppen ausgetauscht sind. Doch wiesen sie weder Thiocyanat- noch Isothiocyanat-Banden im IR-Spektrum auf. Auffällig waren die orangegelbe Farbe und ein tiefliegendes Methin-Signal im ¹H-NMR-Spektrum. Die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen hat nun zu Reaktionsgleichung (1) geführt.



¹⁾ Dissertation H. Hohage, Univ. Bonn 1970.

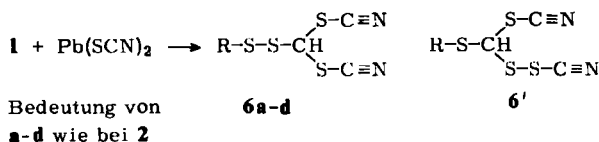
Statt durch die bicyclische Struktur **2** können die Verbindungen auch mit den Resonanzformeln **A** ↔ **B** beschrieben werden, um den besonderen Bindungscharakter auszudrücken. Derartige Systeme sind insbesondere in der 1,2-Dithiolreihe bearbeitet worden²⁾. Die wenigen, bisher bekannten Dithiazolo-dithiazole^{2b)} enthalten keine Alkyl(aryl)thio-Gruppen oder Wasserstoff am Ring.

Der Konstitutionsbeweis gründet sich besonders auf die unabhängige Synthese der Verbindungen **2b**, **e**, die folgenden Verlauf nahm:



Die auf beiden Wegen hergestellten Präparate von **2b** und **e** sind identisch. Ferner stimmte auch die Verbindung **4b**, aus **2b** mit Quecksilberacetat erhalten, mit dem Äthylierungsprodukt von **3** überein. Die Schwefelung der Oxoverbindungen **4** gelingt nur, wenn die Reaktion im richtigen Zeitpunkt abgebrochen wird.

Die unerwartete Bildung der Verbindungen **2** aus den Dichlormethyl-disulfiden **1** muß sicherlich über mehrere Zwischenstufen verlaufen. Eine hiervon scheinen die Dithiocyanatomethyl-disulfide **6** zu sein. Man kann sie isolieren, wenn man die Dichlorverbindungen **1** mit Bleithiocyanat in Benzol erhitzt.



Die für die Verbindungen **6** auch diskutierte Formel **6'** ist unwahrscheinlich, weil die Substanzen nur eine S-C≡N-Bande zeigen, und für den Fall R = Äthyl und Isopropyl keine Diastereotypie der betreffenden Gruppen erkennen lassen.

Die Verbindung **6b** ergab unter den Bedingungen der Synthese von **2** (Erhitzen in Acetonitril) die Verbindung **2b**.

Es liegt nahe, zunächst eine Umlagerung der Thiocyanate **6** in entsprechende Isothiocyanate anzunehmen. Zwischenzeitlich entnommene Proben zeigten in dem betreffenden IR-Bereich jedoch keine Bande; es tritt also mindestens keine Anreicherung ein. Über den weiteren Verlauf, insbesondere das „Schicksal“ des H-Atoms und der ursprünglichen Disulfid-Bindung können wir also nichts aussagen; es ist eine Reihe von Mechanismen

²⁾ Übersichten z. B.: ^{2a)} E. Klingsberg, Quart. Rev. 23, 537 (1969). — ^{2b)} N. Lozac'h, Adv. Heterocycl. Chem. 13, 161 (1971).

³⁾ D. Wobig, R. Losch und J. Goerdeler, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1416.

⁴⁾ Ausgeführt mit **2b**.

⁵⁾ Analog **2e** aus 5-Acetylamino-1,2,4-dithiazol-3-thion hergestellt.

denkbar. Unwahrscheinlich ist, daß der Rest R sich vom Schwefel kationisch ablöst, da auch die Verbindung **1f** (R = *p*-Tolyl) etwa gleich schnell wie die Alkylthio-Verbindungen **1a–e** reagiert.

Interessant ist die gelegentliche Isolierung eines weiteren Produktes **7** beim Aufarbeiten eines Reaktionsansatzes von **1d**. Auf Grund seiner Basisdaten und der großen Ähnlichkeit seiner IR- und NMR-Spektren mit denen der Verbindungen **2** ordnen wir ihm eine entsprechende Struktur zu.

Spektren der Verbindungen

Die farbigen Verbindungen **2** sowie **7** sind bei Raumtemperatur lange Zeit haltbar. **2b** weist in Dichlormethan Absorptionsmaxima bei 254 nm ($\lg \epsilon$ 4.54), 346 (3.88) und 393 (3.88), sowie eine deutliche Schulter bei ca. 457 (ca. 2.12) auf. Sie besitzen starke IR-Banden in den Bereichen 1380, 1240–1260, 1095–1120 und 990–1010 cm^{-1} , schwache Banden u. a. bei 1460–1480 und 1415–1425 cm^{-1} (CHCl_3). Die ausgedehnte Konjugation in den Systemen verschiebt offenbar die Normallagen (z. B. von C=N) und macht eindeutige Zuordnungen unmöglich. Die Carbonylbande von **4b, e** ist bei 1570 bzw. 1565 cm^{-1} (CHCl_3) anzutreffen; diese sehr tiefe Lage steht im Einklang mit Beobachtungen bei entsprechenden Dithiolen^{2b}). Die stärksten Banden von **4b, e** liegen bei 1350 bzw. 1365 cm^{-1} .

Charakteristisch für alle Verbindungen **2** ist ein ¹H-NMR-Methin-Signal bei $\tau = -0.08$ bis -0.29 (CDCl_3). Zum Vergleich seien die Daten des verwandten Systems **8** angeführt (τ -Werte in CDCl_3)⁶.

Die tiefere Lage bei den Aza-Analogen ist der Richtung nach verständlich. Angeführt sei ferner, daß die Carbonylverbindungen **4b, e** ihr Methin-Signal bei $\tau = 0.69$ bzw. 0.55 (CDCl_3) besitzen.

Die Massenspektren von **2a–c** zeigen außer dem Molekül-Ion stets die Fragmente $\text{M} - \text{RS}^{\oplus}$ (161) und $\text{M} - \text{HSCN}^{\oplus}$.

Die Dithiocyanate **6** sind farblose, kristalline Verbindungen, die sich bei Raumtemperatur unter Verfärbung allmählich verändern. Sie sind charakterisiert durch starke bis sehr starke IR-Banden bei 2150–2160 cm^{-1} (CHCl_3). Sonst ähnelt ihr IR-Spektrum weitgehend dem der entsprechenden Dichlorverbindungen **1**, wie die folgende Zusammenstellung zeigt (cm^{-1} , CHCl_3):

1c	1450–1460 s	1380 m	1365 s	1200–1240 m	1150 ss	1050 s
6c	1430–1460 s	1375 m	1360 m	1200–1235 s	1140 s	1040 s

Das ¹H-NMR-Signal ihrer Methin-Gruppe liegt im Bereich von $\tau = 4.37$ –4.48, d. h. deutlich höher als das Signal entsprechender Dichlorverbindungen **1** ($\tau = 3.48$ –3.57). Das Massenspektrum von **6b** zeigt außer dem Molekül-Ion (222) u. a. die Fragmente $\text{M} - \text{SCN}^{\oplus}$ (164) und $\text{CH}(\text{SCN})_2^{\oplus}$ (129).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für großzügige Unterstützung dieser Arbeiten.

⁶ C. Metayer, G. Duguay und H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. France* 1972, 4576.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert; die Zersetzungspunkte wurden auf der Kofler-Heizbank 3 s nach der Aufgabe bestimmt. Die Molekülmassen wurden, falls nicht anders angegeben, osmometrisch in Dichlormethan ermittelt.

A. Alkyl-dichlormethyl-disulfide

1. *Dichlormethyl-methyl-disulfid* (1a): Zu einer Lösung von 30.2 g (0.20 mol) Dichlormethansulfenylchlorid in 150 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren bei 5–10°C 9.6 g (0.20 mol) Methanthiol in 10 ml Methylenchlorid getropft. Man rührte bis zum Verschwinden der gelben Farbe (ca. 3 h), verdampfte das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand i. Vak. (Vigreux-Kolonne). Ausb. 23 g (72%) einer farblosen, hautreizenden Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Sdp. 45°C/10 Torr, n_D^{23} 1.5650.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.38 s (3H); 3.48 s (1H).

C₂H₄Cl₂S₂ (163.1) Ber. Cl 43.55 S 39.26 Gef. Cl 43.31 S 38.57

2. *Äthyl-dichlormethyl-disulfid* (1b) wurde aus Thiophosgen, Äthanthiol und Natronlauge analog 1c erhalten. Die gleiche Umsetzung hatte schon früher *Birum*⁷⁾ beschrieben, wie wir später feststellten. Diese interessante Umkehrung der Additionsrichtung wurde bei der entsprechenden Reaktion von Thiophenolen nicht beobachtet⁸⁾.

3. *Dichlormethyl-isopropyl-disulfid* (1c): Zu einer Lösung von 57.5 g (0.50 mol) Thiophosgen in 250 ml absol. Chloroform wurden zuerst 38.0 g (0.50 mol) 2-Propanthiol bei 0°C unter Rühren gegeben, dann eine Lösung von 6.0 g NaOH in 50 ml Wasser bei 3–8°C zugetropft (Dauer ca. 15 min). Die Chloroformschicht wurde abgetrennt, mit CaCl₂ getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 57 g (60%) einer gelblichen Flüssigkeit mit unangenehmem Geruch. Sdp. 75–76°C/9 Torr, n_D^{23} 1.5370.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.67 d (6H), 6.70 sept (1H), 3.59 s (1H).

C₄H₈Cl₂S₂ (191.3) Ber. Cl 37.17 S 33.53 Gef. Cl 36.66 S 33.62

4. *Dichlormethyl-hexyl-disulfid* (1d): Analog 1c wurden 23.0 g (0.20 mol) Thiophosgen mit 24.0 g (0.20 mol) Hexanthiol umgesetzt. Ausb. 18.6 g (40%) einer gelben Flüssigkeit mit unangenehmem Geruch, Sdp. 106–107°C/9 Torr, n_D^{23} 1.5220.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.57 (Methin-Proton).

C₇H₁₄Cl₂S₂ (233.3) Ber. Cl 30.47 S 27.46 Gef. Cl 30.40 S 27.53

5. *Benzyl-dichlormethyl-disulfid* (1e): Analog 1a aus 15.1 g (0.10 mol) Dichlormethansulfenylchlorid und 12.4 g (0.10 mol) Phenylmethanthiol. Ausb. 14.3 g (60%) einer gelben Flüssigkeit mit unangenehmem Geruch; Sdp. 140°C/9 Torr, n_D^{23} 1.5820.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.00 (Methin-Proton).

C₈H₈Cl₂S₂ (239.3) Ber. C 40.16 H 3.34 S 26.77 Gef. C 40.01 H 3.11 S 26.10

6. *Dichlormethyl-p-tolyl-disulfid* (1f): Analog 1a aus 15.1 g (0.10 mol) Dichlormethansulfenylchlorid und 12.4 g (0.10 mol) p-Toluolthiol. Ausb. 15.5 g (65%) einer gelben Flüssigkeit mit unangenehmem Geruch, Sdp. 136–137°C/9 Torr, n_D^{23} 1.6140.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.60 (Methin-Proton).

C₈H₈Cl₂S₂ (239.3) Ber. Cl 29.70 S 26.77 Gef. Cl 30.36 S 26.70

⁷⁾ *Monsanto Chemical Co.* (Erf. G. H. *Birum*), US-Pat. 3 116 335 (Dec. 31, 1963; Sept. 25, 1961) [C. A. 60, 10 549 d (1964)].

⁸⁾ *H. Rivier*, Bull. Soc. Chim. France (4) 1, 733 (1907); *J. Goerdeler* und *H. Hohage*, Chem. Ber. 106, 1487 (1973).

B. [1,2,4]Dithiazolo-[1,2,4]dithiazole

7. 2-Methylthio-4 λ^4 -[1,2,4]dithiazolo[1,5-b][1,2,4]dithiazol (**2a**): Zu einer Lösung von 3.2 g (0.040 mol) wasserfreiem NaSCN in 50 ml absol. Acetonitril wurden 3.2 g (0.020 mol) **1a** getropft, dann erhitzte man das Gemisch 1 h zum Sieden, wobei es sich allmählich orangerot färbte. Das ausgeschiedene NaCl wurde abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol/Petroläther (1:5) umkristallisiert. Ausb. 1.25 g (30%) orangefarbene Blättchen, Schmp. 114°C.

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 7.25$ s (3H), -0.11 s (1H).

C₄H₄N₂S₄ (208.1) Ber. C 23.09 H 1.94 N 13.46 S 61.51

Gef. C 22.80 H 1.75 N 13.33 S 61.21 Mol.-Masse 208 (MS)

8. 2-Äthylthio-4 λ^4 -[1,2,4]dithiazolo[1,5-b][1,2,4]dithiazol (**2b**)

a) Aus **1b**: Analog **2a** wurden 3.2 g (0.040 mol) NaSCN mit 3.5 g (0.020 mol) **1b** umgesetzt. Nach Erhitzen wurde das Gemisch vom NaCl abfiltriert, dieses mit Acetonitril gewaschen, das Filtrat i. Vak. etwa auf die Hälfte eingengt und auf Raumtemp. abgekühlt. Das ausgeschiedene **2b** wurde aus Äthanol umkristallisiert. Die Acetonitril-Mutterlauge ergab weiteres Produkt. Gesamtausb. 2.4 g (51%) orange Blättchen, Schmp. 145–146°C.

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 8.50$ t (3H), 6.64 q (2H), -0.14 s (1H).

C₅H₆N₂S₄ (222.1) Ber. C 27.04 H 2.72 N 12.61 S 57.73

Gef. C 27.16 H 2.71 N 12.09 S 57.68 Mol.-Masse 232 (MS)

b) Aus 3-Äthylthio-5-formylimino-1,2,4-dithiazol (**4b**): 1.0 g **4b** wurden mit 1.2 g P₄S₁₀ in 30 ml Toluol unter Rühren 30 min unter Rückfluß erhitzt. Die hellgelbe Lösung wurde hierbei orange-farben. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte man den Rückstand aus Äthanol um. Ausb. 0.35 g (35%) orange Kristalle, Schmp. 146–147°C, identisch mit nach a) hergestelltem Präparat (Misch-Schmp., IR, NMR).

c) Aus Äthyl-dithiocyanatomethyl-disulfid (**6b**): Eine Lösung von 0.80 g **6b** in 20 ml Acetonitril wurde zum Sieden erhitzt. Nach ca. 4 min färbte sie sich orange, nach ca. 30 min war **6b** nicht mehr festzustellen (IR, Dünnschicht). Das Lösungsmittel wurde dann i. Vak. verdampft, der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhielt 0.21 g (25%) **2b**, identisch mit nach a) hergestelltem Präparat (Misch-Schmp., IR, NMR).

9. 2-Isopropylthio-4 λ^4 -[1,2,4]dithiazolo[1,5-b][1,2,4]dithiazol (**2c**): Zur Lösung von 8.1 g (0.10 mol) trockenem NaSCN in 120 ml absol. Acetonitril wurden 9.5 g (0.050 mol) **1c** getropft. Das Gemisch wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen filtriert, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand kristallisierte man aus Äthanol um. Ausb. 8.75 g (74%) orange Stäbchen, Schmp. 125°C.

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 8.50$ d (6H), 5.89 sept (1H), -0.29 s (1H).

C₆H₈N₂S₄ (236.4) Ber. N 11.85 S 54.26

Gef. N 12.47 S 54.37 Mol.-Masse 228 (kryoskop. in Dioxan)

10. 2-Hexylthio-4 λ^4 -[1,2,4]dithiazolo[1,5-b][1,2,4]dithiazol (**2d**): 3.2 g (0.040 mol) NaSCN und 4.7 g (0.020 mol) **1d** in 50 ml Acetonitril wurden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte noch heiß, isolierte das nach Abkühlen auskristallisierte **2d** und kristallisierte es aus Äthanol um. Ausb. 2.25 g (40%) orangegelbe Blättchen, Schmp. 90°C.

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = -0.09$ (Methin-Proton).

C₉H₁₄N₂S₄ (278.5) Ber. N 10.01 S 46.06

Gef. N 10.76 S 46.29 Mol.-Masse 256 (kryoskop. in Dioxan)

11. 2-Benzylthio-4λ⁴-[1,2,4]dithiazolo[1,5-b][1,2,4]dithiazol (2e)

a) Aus 1e: Zu 3.20 g (0.040 mol) NaSCN in 50 ml Acetonitril wurden 4.80 g (0.020 mol) 1e gegeben. Das orangefarbene Gemisch wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, noch heiß filtriert. Beim Abkühlen schied sich 2e ab, es wurde aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 3.35 g (60%) orangefarbene Blättchen, Schmp. 121–122°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.50 s (2H), 2.77 (5H), –0.08 s (1H).

C₁₀H₈N₂S₄ (284.4) Ber. C 42.25 H 2.81 N 9.85 S 45.07

Gef. C 41.76 H 2.81 N 9.47 S 45.00 Mol.-Masse 296

b) Aus 4e: 1.00 g 4e wurden in 20 ml Toluol mit 1.0 g P₄S₁₀ unter Rühren 5 min auf 100°C erhitzt. Die orangefarbene Lösung wurde dekantiert und i. Vak. eingedampft. Den Rückstand nahm man mit 5 ml heißem Aceton auf, filtrierte und ließ abkühlen. Dabei kristallisierte 2e. Ausb. 0.52 g (50%) orange Blättchen, Schmp. 123°C, mit nach a) hergestelltem Präparat keine Depression sowie Identität von IR- und NMR-Spektren.

12. 2-*p*-Tolylthio-4λ⁴-[1,2,4]dithiazolo[1,5-b][1,2,4]dithiazol (2f): Zu 1.62 g (0.020 mol) NaSCN in 25 ml Acetonitril wurden 2.50 g (0.010 mol) 1f gegeben. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert, der Filtrerrückstand mit Aceton gewaschen. Mutterlauge und Waschlösung dampfte man i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Aceton um. Ausb. 1.15 g (40%) orangerote Nadeln, Schmp. 145°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.59 s (3H), –0.11 s (1H) sowie 4H (Ar).

C₁₀H₈N₂S₄ (284.4) Ber. C 42.25 H 2.81 N 9.85 S 45.07

Gef. C 41.97 H 2.65 N 9.64 S 45.20

13. 2-Benzylthio-6-methyl-4λ⁴-[1,2,4]dithiazolo[1,5-b][1,2,4]dithiazol (5): 1.00 g (3.5 mmol) 5-Acetylimino-3-benzylthio-1,2,4-dithiazol⁹⁾ wurden analog Vorschrift 11b) mit P₄S₁₀ erhitzt (Dauer jedoch 10 min). Den Eindampfrückstand wusch man mit Äther und kristallisierte aus Methanol um. Ausb. 0.35 g (30%) orangerote Nadeln, Schmp. 104–105°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.13 s (3H), 5.50 s (2H), 2.77 (5H).

C₁₁H₁₀N₂S₄ (298.4) Ber. C 44.29 H 3.35 N 9.39 S 42.95

Gef. C 44.78 H 3.14 N 9.24 S 42.82

14. 2,6-Bis(hexylthio)-4λ⁴-[1,2,4]dithiazolo[1,5-b][1,2,4]dithiazol (7): Die Acetonitril-Mutterlauge von 2d ergab nach Einengen 7, das aus Äthanol umkristallisiert wurde. Ausb. 0.35 g gelbe Blättchen, Schmp. 59–60°C.

C₁₅H₂₆N₂S₅ (394.4) Ber. C 45.68 H 6.65 N 7.10 S 40.57

Gef. C 45.65 H 6.75 N 7.04 S 40.37 Mol.-Masse 394 (MS)

C. 5-Acylimino-3-alkylthio-1,2,4-dithiazole

15. 3-Äthylthio-5-formylimino-1,2,4-dithiazol (4b)

a) Aus 2b: Zu einer Suspension von 1.00 g (4.5 mmol) 2b in 40 ml Eisessig wurden unter Rühren portionsweise 1.50 g (4.7 mmol) Quecksilberacetat gegeben. Dabei entfärbte sich zunächst die Lösung. Nach Rühren über Nacht filtrierte man vom HgS (Waschen mit Aceton) und verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. Der ölige Rückstand wurde mit Petroläther extrahiert; aus dem Extrakt schied sich nach Einengen und Abkühlen 4b kristallin ab. Ausb. 0.35 g (35%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 115–116°C, gut löslich in Chloroform, Aceton; mäßig in Äthanol.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.50 t (3H), 6.55 q (2H), 0.69 s (1H).

C₅H₆N₂OS₃ (206.1) Ber. C 29.12 H 2.91 N 13.59 S 46.60

Gef. C 29.22 H 2.72 N 14.17 S 46.44 Mol.-Masse 192

⁹⁾ D. Wobig, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1018.

b) Aus 5-Formylamino-1,2,4-dithiazol-3-thion (3): 5.40 g (0.030 mol) **3**³⁾ in 60 ml Benzol wurden mit 4.80 g (0.030 mol) Äthyljodid 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dann setzte man 3.0 g (0.030 mol) Triäthylamin zu, wobei die suspendierte gelbe Substanz in Lösung ging. Nach Stehenlassen über Nacht wurde vom ausgefallenen Triäthylammonium-jodid abgetrennt, eingedampft, der ölige Rückstand mit Petroläther extrahiert. Aufarbeitung wie bei a) ergab 4.55 g (75 %) **4b**, identisch mit nach a) hergestelltem Präparat (Misch-Schmp., IR, NMR).

16. 3-Benzylthio-5-formylimino-1,2,4-dithiazol (**4e**): 3.60 g (0.020 mol) **3**³⁾ wurden in 40 ml Benzol mit 3.40 g (0.020 mol) Benzylbromid 30 min unter Rückfluß erhitzt, dann 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 2.0 g (0.020 mol) Triäthylamin wurde wie bei 15b) weitergearbeitet. Ausb. 4.95 g (88 %) schwachgelbe Nadeln, Schmp. 89–90°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.22 s (2H), 2.52 (5H), 0.55 s (1H).

C₁₀H₈N₂OS₃ (268.4) Ber. C 44.77 H 2.98 N 10.44 S 35.82
Gef. C 44.67 H 2.75 N 9.87 S 35.21

D. Alkyl-dithiocyanatomethyl-disulfide

17. Dithiocyanatomethyl-methyl-disulfid (**6a**): 3.20 g (0.020 mol) **1a** und 6.40 g (0.020 mol) Pb(SCN)₂ wurden unter Rühren in 100 ml trockenem Benzol 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte der ölige Rückstand bei Zugabe von Petroläther, er wurde aus Petroläther (Sdp. 30–50°C) umkristallisiert. Ausb. 1.25 g (30 %) hellgelbe Nadeln, Schmp. 61–62°C. Die Substanz ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther gut löslich; sie ist bei Raumtemp. nur begrenzt haltbar.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.53 s (3H), 4.37 s (1H).

C₄H₄N₂S₄ (208.1) Ber. N 13.46 S 61.63 Gef. N 13.63 S 61.83

18. Äthyl-dithiocyanatomethyl-disulfid (**6b**): Analog **6a** wurden aus 3.50 g (0.020 mol) **1b** farblose Nadeln mit mäßiger Ausbeute erhalten, Schmp. 50–51°C (aus Petroläther). Die Substanz ist bei Raumtemp. nur begrenzt haltbar.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.60 t (3H), 7.05 q (2H), 4.44 s (1H).

C₅H₆N₂S₄ (222.1) Ber. C 27.04 H 2.72 N 12.61 S 57.74

Gef. C 26.99 H 2.66 N 12.48 S 57.42 Mol.-Masse 222 (MS)

19. Dithiocyanatomethyl-isopropyl-disulfid (**6c**): 1.9 g (0.010 mol) **1c** und 6.5 g (0.020 mol) Pb(SCN)₂ wurden in 150 ml Benzol 5 h zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung kräftig gelb färbte. Danach filtrierte man und verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. Das zurückbleibende Öl erstarrte bei 0°C. Ausb. 1.6 g (67 %) farblose Nadeln (aus Petroläther), Schmp. 72–73°C. Bei Raumtemp. verfärbt sich die Substanz allmählich.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.62 d (6H), 6.73 sept (1H), 4.48 s (1H).

C₆H₈N₂S₄ (236.4) Ber. N 11.85 S 54.26

Gef. N 12.25 S 54.57 Mol.-Masse 266 (kryoskop. in Dioxan)

20. Dithiocyanatomethyl-hexyl-disulfid (**6d**): Aus 2.3 g (0.010 mol) **1d** wurden analog **6a** 1.70 g (60 %) **6d** in farblosen Nadeln erhalten, Schmp. 32°C (aus Petroläther).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.42 s (1H) sowie Hexyl.

C₉H₁₄N₂S₄ (278.2) Ber. N 10.07 S 46.01 Gef. N 10.26 S 46.03