

Thion- und Dithioester, XXII¹⁾

α,β -Ungesättigte Thion- und Dithioester

Rainer Hoffmann²⁾ und Klaus Hartke*

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

Eingegangen am 30. Mai 1979

α,β -Ungesättigte Thion- und Dithioester wie Thiozimtsäure-*O*-ethylester (**3**), Dithiozimtsäure-methylester (**7**), Thiocrotonsäure-*O*-ethylester (**17**) und Dithiofumarsäure-*O,O*-diethylester (**28**) sind durch Thiolysen aus den entsprechenden *O*- oder *S*-alkylierten tertiären Amiden oder Thioamiden bei Temperaturen von 20 bis -75°C zugänglich. Sie dimerisieren zum Teil in [4+2]-Cycloadditionen. Dithiocrotonsäure-methylester (**24**) ist nur als *endo*-Dimeres **25** erhältlich.

Thiono and Dithio Esters, XXII¹⁾

α,β -Unsaturated Thiono and Dithio Esters

α,β -Unsaturated thiono and dithio esters such as *O*-ethyl thiocinnamate (**3**), methyl dithiocinnamate (**7**), *O*-ethyl thiocrotonate (**17**), and *O,O*-diethyl dithiofumarate (**28**) have been prepared by thiolysis between 20 and -75°C from the corresponding *O*- or *S*-alkylated tertiary amides or thioamides. They tend to dimerize in part by [4+2] cycloadditions. Methyl dithiocrotonate (**24**) could only be isolated as the *endo*-dimer **25**.

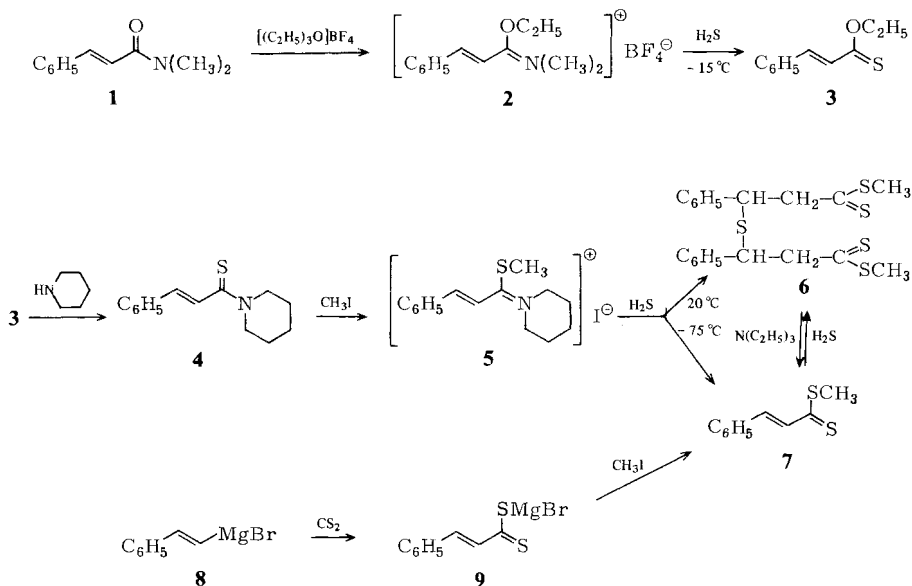
Ungesättigte Thion- und Dithioester sind bisher nur wenig untersucht worden. So entstehen beispielsweise γ,δ -ungesättigte Dithioester aus Allyl-dithioestern durch eine [3.3]-sigmatrope Umlagerung nach Einwirkung von Butyllithium und Alkylhalogeniden³⁾. β,γ -Ungesättigte Dithioester wurden durch [2.3]-sigmatrope Umlagerung eines intermediär erzeugten Carbens⁴⁾ oder allgemeiner durch Addition von Allyl-Grignard-Verbindungen an Schwefelkohlenstoff mit nachfolgender Alkylierung⁵⁾ erhalten. Die bisher bekannten α,β -ungesättigten Thion- und Dithioester sind an der Doppelbindung hochsubstituiert. Typische Vertreter wurden z. B. aus 1,2-Dithiol-3-thionen durch Ringöffnung mit Natriumsulfid⁶⁾ oder aus Bis(methylthio)acetylen und Thionen über eine [2+2]-Cycloaddition⁷⁾ erhalten. Kürzlich beschrieben Gosselin, Masson und Thuillier^{8a)} die Umlagerung von β,γ -ungesättigten Dithioestern zu α,β -ungesättigten mit katalytischen Mengen Triethylamin^{8b)}.

Wir haben uns mit der Synthese von α,β -ungesättigten Thion- und Dithioestern durch Thiolysen entsprechender Imidsäureester beschäftigt und berichten hierüber nachstehend.

Thiozimtsäureester

Vorversuche zur Darstellung der Zimtimidsäureester- bzw. Thiozimtimidsäureesterhydrochloride aus Zimtsäurenitril über die Pinner-Synthese ergaben hauptsächlich polymere Produkte. Daher gingen wir von einem geeigneten Zimtsäureamid bzw. -thioamid aus. Das aus Zimtsäure und Hexamethylphosphorsäuretriamid nach Lit.⁹⁾ erhält-

liche *N,N*-Dimethyl-zimtsäureamid (**1**) ergibt mit Meerweins Reagenz das Tetrafluorborat **2**, dessen Thiolyse in Ether/Pyridin Thiozimtsäure-*O*-ethylester (**3**) in guten Ausbeuten liefert. Letzterer fällt als gelbes Öl an und läßt sich im Kühlschrank mehrere Wochen lang unzersetzt aufbewahren.



Thioamide wie **4** lassen sich am besten aus dem Thionester **3** darstellen und mit Methyljodid zu **5** *S*-methylieren. Die Thiolyse von **5** führt unter den üblichen Bedingungen (d. h. Raumtemperatur bis -15°C) ausschließlich zu 3,5-Diphenyl-4-thiatetrahioheptandisäure-dimethylester (**6**). Die Bildung von **6** erfolgt offensichtlich durch Michael-Addition von Schwefelwasserstoff an den bereits entstandenen Dithiozimtsäure-methylester (**7**) oder an das Ausgangsprodukt **5**. Führt man die Thiolyse jedoch bei -75°C in H_2S -gesättigtem Tetrahydrofuran durch und arbeitet unverzüglich auf, so läßt sich **7** in 95proz. Ausbeute isolieren. **7** kann man nur bei ca. -70°C einige Zeit unzersetzt aufbewahren; bei Raumtemperatur verändert es sich selbst in kristallisiertem Zustand schnell unter Bildung von Cycloadditionsprodukten. Aus toxikologischen Gründen (Ansammlung größerer Mengen an flüssigem Schwefelwasserstoff bei -75°C) ist es jedoch ratsam, **7** aus dem Sulfid **6** durch H_2S -Eliminierung mit Hilfe von Triethylamin zu gewinnen.

Eine thermische H_2S -Abspaltung durch Erhitzen auf 150°C im Feinvakuum führt zu Gemischen von **6** und **7**. Ähnliche Gemische erhält man bei der Thiolyse von **5** unter Zusatz von katalytischen Mengen Pyridin bei Temperaturen oberhalb -70°C . Ihre Trennung ist säulenchromatographisch möglich, jedoch mühsam. **7** bildet sich auch über eine Grignard-Reaktion (**8**→**9**→**7**) ausgehend von ω -Bromstyrol. Für die geringe Ausbeute von ca. 15% ist vermutlich die Polymerisation der Styrolkomponente während der Eintopfreaktion verantwortlich. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen für diesen Weg wurde daher nicht unternommen.

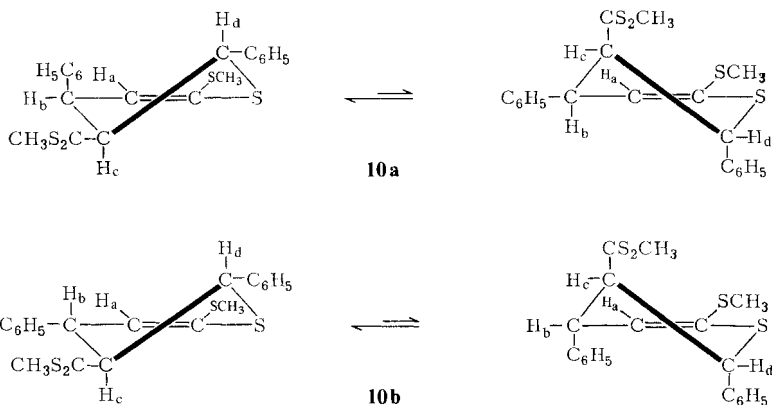
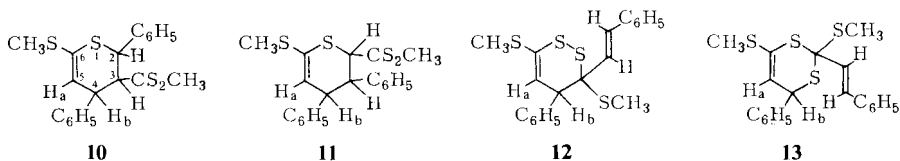
Das symmetrische Sulfid **6** zeichnet sich durch zwei chirale C-Atome aus und kann daher als Mesoform oder Racemform anfallen. Die Thiolyse von **5** bei Raumtemperatur liefert ein Diastereomerenmisch im Verhältnis 1:4, aus dem die Hauptkomponente durch Säulenchromatographie rein isoliert werden konnte. Um welche Form es sich hierbei handelt, wissen wir nicht, da einfache $^1\text{H-NMR}$ -Experimente mit chiralen Shift-Reagenzien wegen der schlechten Donoreigenschaften der Schwefelatome erfolglos verliefen. In neutralen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Diethylether bleibt das Verhältnis von Meso- und Racemform über Wochen bei Raumtemperatur unverändert; in basischen Lösungsmitteln wie Pyridin stellt sich im Verlauf von 1–2 Tagen ein Verhältnis von 1:1 ein. Dies erfolgt vermutlich über eine basisch katalysierte Spaltung der Sulfidbrücke von **6** in Dithiozimtsäure-methylester (**7**) und 3-Mercapto-3-phenyldithioipropionsäure-methylester mit anschließender Rekombination, die zum thermodynamischen Gleichgewicht führt. Die Bildung von **6** aus **5** ist offensichtlich kinetisch gesteuert. Arbeitet man nämlich den Thiolyseansatz von **5** bereits nach kurzem Einleiten von Schwefelwasserstoff auf, ohne eine vollständige Umsetzung von **5** abzuwarten, so liegt das Verhältnis der diastereomeren Sulfide **6** zwischen 1:10 und 1:20. Die Primärreaktion mit Schwefelwasserstoff läuft daher weitgehend stereoselektiv ab, und das Diastereomere des Hauptproduktes entsteht erst nachträglich unter Pyridinkatalyse.

Dimerisierung des Dithiozimtsäureesters **7**

7 dimerisiert bereits bei Raumtemperatur gelöst oder als Festsubstanz in einer [4+2]-Cycloaddition. In Chloroform hat sich nach etwa 10 Tagen ein Gleichgewicht mit 75% Dimerem eingestellt. Das Dimere ließ sich durch mehrtägiges Kühlen der Chloroformlösung (z. B. auf -30°C) nicht anreichern – vermutlich wegen zu geringer Bildungsgeschwindigkeit –, konnte jedoch nach Abziehen des Lösungsmittels durch Ausfrieren aus Petroether in 90proz. Reinheit kristallisiert erhalten werden. Die restlichen 10% **7** dimerisierten während des Aufbewahrens dieser Kristalle bei Raumtemperatur im Verlaufe von 1–2 Wochen. Löst man das reine Dimere in CDCl_3 und registriert sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unverzüglich bei 37°C , so beobachtet man nach etwa 30 Minuten erneut das allmähliche Anwachsen der Resonanzsignale des Dithioesters **7**.

Nach schnellem Erwärmen eines Gemisches von **7** mit seinem Dimeren auf 125°C im $^1\text{H-NMR}$ -Röhrchen ist letzteres innerhalb von etwa 5 Minuten vollständig zerfallen. Gleichzeitig erscheinen jedoch die Signale eines neuen Dimeren. Diese entsprechen in Zahl und Aufspaltungsmuster denen des 1. Dimeren, unterscheiden sich jedoch etwas in der chemischen Verschiebung und besonders in den Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 1). Nach 3 h bei 125°C beträgt das Verhältnis von **7** zum 2. Dimeren ca. 1:1. Längeres Erhitzen verschiebt dieses Verhältnis noch etwas mehr zugunsten des 2. Dimeren. Gleichzeitig kommen die Signale eines 3. und später die eines 4. Produktes hinzu; beide konnten wegen Überlagerung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht identifiziert werden. Auch die chromatographische Reinigung des 2. Dimeren gelang uns nicht.

Die Konstitutionen des 1. und 2. Dimeren ergeben sich aus ihren $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten. Läßt man die Stereochemie zunächst außer acht, so kommen für ein [4+2]-Cycloaddukt die Formeln **10**–**13** in Betracht. Das Verhältnis der olefinischen und aromatischen Protonen zu den aliphatischen beträgt in den Dimeren 11:9, so daß daher **12** und **13** ausscheiden. Außerdem zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum für das 1. Dimere einen Thiocarbonyl-Kohlenstoff bei 233.0 ppm. Durch selektives Entkoppeln des H_b -Protons vereinfacht sich die Feinaufspaltung dieses Signals erheblich, was nur mit **10** vereinbar ist. In **11** würde die entsprechende $^4J_{\text{HCCC}}$ -Kopplung nicht mehr sichtbar sein. Konstitution **10** wäre auch aufgrund der Bindungspolarisierung und einer



HOMO-LUMO-Betrachtung zu erwarten¹⁰). Unter Erhaltung der Stereochemie der Edukte sollte die kinetisch begünstigte *endo*-Orientierung im Übergangszustand zu **10a**, die *exo*-Orientierung zum thermodynamisch stabileren **10b** führen. In der Tat ergibt eine Analyse der ¹H-Kopplungen und ein Vergleich der Konstanten mit denen anderer Cyclohexenderivate¹¹), daß das 1. Dimere die Struktur **10a**, das 2. Dimere die Struktur **10b** haben sollte. Entscheidend für diese Zuordnung sind in **10a** $J_{ab} = 6.2$, $J_{bc} = 4.9$ und $J_{cd} = 11.1$ Hz und in **10b** $J_{ab} = 2.7$, $J_{bc} = 10.0$ und $J_{cd} = 10.8$ Hz. Die großen Kopplungskonstanten zwischen H_c und H_d sind nur mit einer quasidiazialen Anordnung beider Protonen vereinbar und deuten in beiden Fällen auf eine starke Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des linken Konformeren hin.

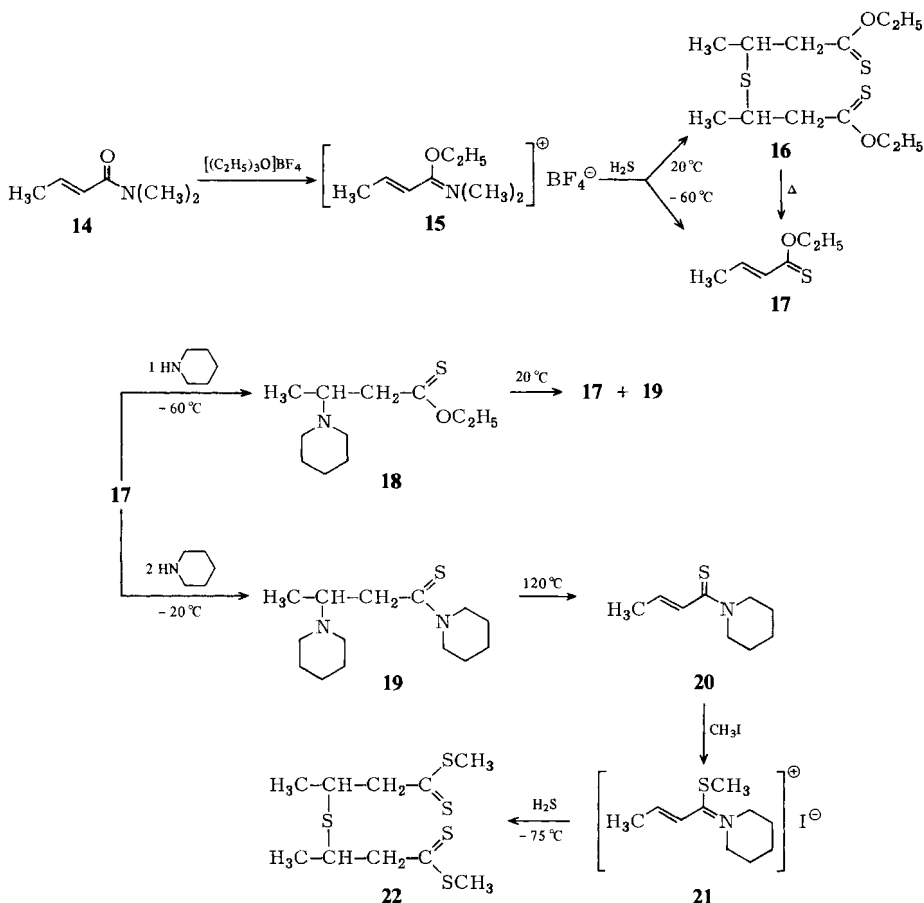
Tab. 1. ¹H-NMR-Daten von **10a** und **10b** (δ , J in Hz)

	C ₆ H ₅	H _a	H _b	H _c	H _d	SCH ₃
10a (C ₂ D ₂ Cl ₄)	7.18 m	6.19d $J_{ab} = 6.2$	4.02dd $J_{ab} = 6.2$ $J_{bc} = 4.9$	4.43dd $J_{cd} = 11.1$ $J_{bc} = 4.9$	4.91d $J_{cd} = 11.1$	2.39s 2.32s
10b (C ₂ D ₂ Cl ₄)	7.25m	6.13d $J_{ab} = 2.7$	4.42dd $J_{ab} = 2.7$ $J_{bc} = 10.0$	4.08dd $J_{bc} = 10.0$ $J_{cd} = 10.8$	4.94d $J_{cd} = 10.8$	2.46s 2.18s

Thiocrotonsäureester

Das aus Crotonsäure und Hexamethylphosphorsäuretriamid erhaltliche *N,N*-Dimethylcrotonsäureamid (**14**) liegt zu etwa 20% *cis*-konfiguriert vor. Dasselbe gilt für

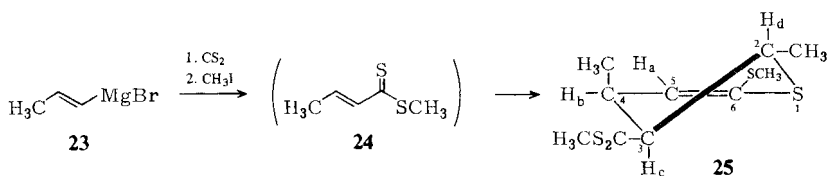
das Tetrafluorborat **15** und den durch Thiolyse bei Temperaturen von -50 bis -60°C erhältlichen Thiocrotonsäure-*O*-ethylester (**17**). Beim Chromatographieren des Rohproduktes von **17** an Kieselgel erfolgt jedoch eine fast vollständige Isomerisierung zum *trans*-Produkt. Wird **15** bei Raumtemperatur mit Schwefelwasserstoff in THF/Pyridin umgesetzt, so entsteht ausschließlich das Sulfid **16**, und zwar als Meso- und Racemform im Verhältnis 1:1. Im Gegensatz zum Dithiozimtsäureester **7** läßt sich **17** nicht mit Schwefelwasserstoff ins Sulfid **16** überführen. Daher muß im ersten Schritt der Thiolyse von **15** bei Raumtemperatur eine Addition von H_2S an die C=C-Doppelbindung erfolgen. Bei der Vakuumdestillation zerfällt **16** in **17** unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff.



Die Darstellung von Thiocrotonsäure-piperidid (**20**) aus dem Thionester **17** und Piperidin bereite einige Schwierigkeiten. Offensichtlich erfolgt die Addition von Piperidin an die C=C-Doppelbindung schneller als die Substitution der Ethoxygruppe. Daher erhielten wir aus 1 mol **17** und 1 mol Piperidin bei -60°C ausschließlich **18**, das bei

Raumtemperatur quantitativ zu den wahrscheinlich thermodynamisch stabileren Produkten **17** und **19** zerfällt. 3-(Piperidino)thiobuttersäure-piperidid (**19**) entsteht mit 2 mol Piperidin bei -20°C und läßt sich thermisch unter Abspaltung von Piperidin in das gesuchte **20** überführen. Die Thiolyse des daraus erhältlichen Thiocrotonimidsäure-methylester-iodids **21** ergibt selbst bei -70 bis -80°C nicht den gesuchten Dithiocrotonsäure-methylester (**24**), sondern ausschließlich das Sulfid **22**. Auch hier erfolgt die Sulfidbildung stereoselektiv und liefert ein 1:4-Gemisch von Meso- und Racemform, aus dem sich die Hauptkomponente rein isolieren ließ.

Auch über eine Grignard-Reaktion ließ sich **24** nicht gewinnen. Hierzu setzten wir das aus 1-Brompropen erhältliche Grignard-Reagenz **23** mit Schwefelkohlenstoff um und isolierten nach Methylierung nicht den monomeren Dithioester **24**, sondern dessen Dimeres **25**. Die Konstitution eines *endo*-[2+4]-Cycloadditionsproduktes analog zu **10a** läßt sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [in CDCl_3 : $\delta = 5.99$ (d, H_a , $J_{ab} = 6.3$ Hz), 3.81 (dq, H_d , $J_{cd} = 10.0$, $J_{d,\text{CH}_3} = 6.3$), 3.48 (dd, H_c , $J_{cd} = 10.0$, $J_{bc} = 3.9$), 2.59 (m, H_b , $J_{ab} = 6.3$, $J_{bc} = 3.9$, $J_{b,\text{CH}_3} = 7.1$), 2.58 (s, CS_2CH_3), 2.31 (s, SCH_3), 1.23 (d, 2-CH_3 , $J_{d,\text{CH}_3} = 6.3$), 1.01 (d, 4-CH_3 , $J_{b,\text{CH}_3} = 7.1$)] und dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (siehe Exp. Teil) durch selektive Entkopplungen eindeutig ableiten. Das mit den experimentell ermittelten Verschiebungswerten und Kopplungskonstanten nach dem LAOCOON-Verfahren gerechnete Spektrum von **25** war mit dem gemessenen deckungsgleich. Entscheidend für die vorgeschlagene Konfiguration sind die Kopplungen $J_{ab} = 6.3$, $J_{bc} = 3.9$ und $J_{cd} = 10.0$ Hz.



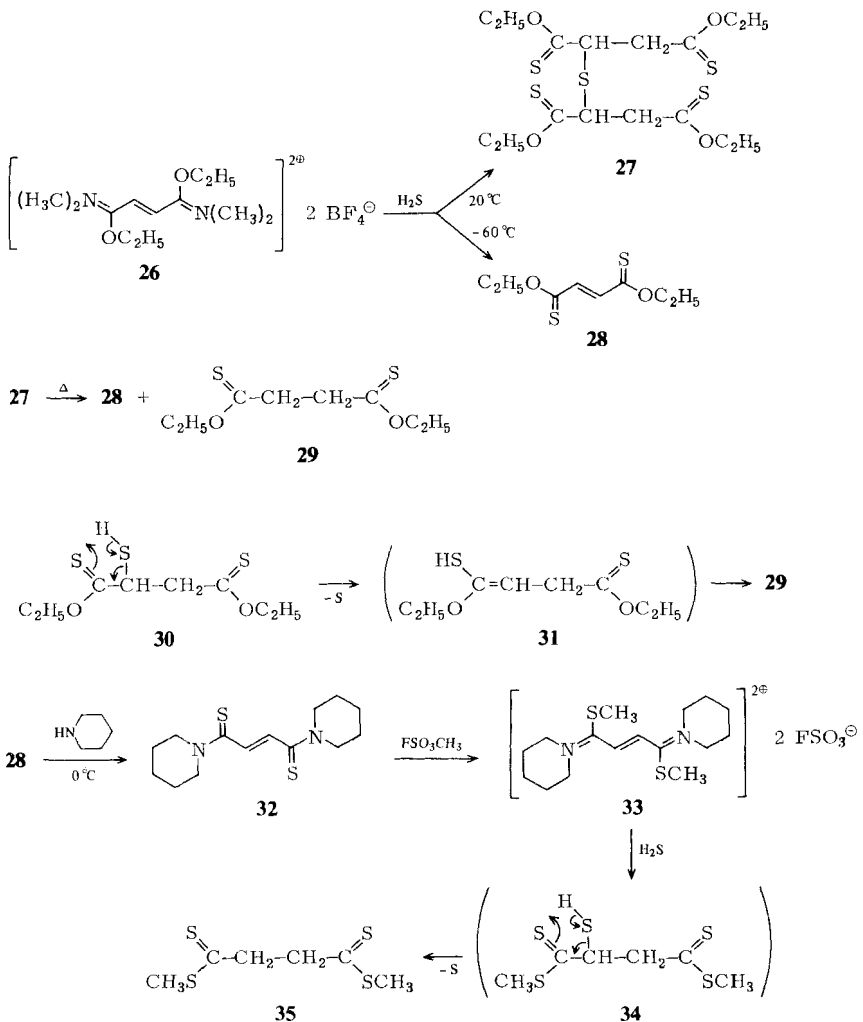
Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bis 180°C zeigen, daß **25** einer Retro-Diels-Alder-Reaktion unterliegt und ein weiteres [4+2]-Produkt bildet, denn die chemische Verschiebung und das Aufspaltungsmuster der neu auftretenden Signale ähneln denen von **25**. Eine genauere Analyse dieser Werte war wegen teilweiser Überlagerung der Resonanzen mit denen von **25** und der komplexen Spin-Spin-Wechselwirkungen nicht möglich. Die erkennbare Kopplung $J_{ab} = 2.9$ Hz läßt vermuten, daß es sich hierbei um das zu **10b** analoge *exo*-Produkt handelt.

Thiofumarsäureester

Die Thiolyse des aus *N,N,N',N'*-Tetramethylfumarsäurediamid und Meerweins Reagenz gewonnenen Tetrafluorborats **26** liefert in Abhängigkeit von der Temperatur zwei verschiedene Produkte. Bei -60°C erhält man in quantitativer Ausbeute Dithiofumarsäure-*O,O*-diethylester (**28**), der sich bei Raumtemperatur relativ schnell zersetzt und daher am besten in flüssigem Stickstoff aufbewahrt wird. Bei Raumtemperatur entsteht das Sulfid **27** als Gemisch von Meso- und Racemform im Verhältnis 1:1. Beide Formen sind offensichtlich leicht ineinander umzuwandeln, denn beim Erhitzen einer rein isolierten Komponente beobachteten wir ab 100°C bereits erneute Isomerisierung zum Diastereomergemisch. Beim Erhitzen im Vakuum erfolgt jedoch keine Ab-

spaltung von Schwefelwasserstoff unter Bildung von zwei Molekeln **28**, wie dies in Analogie zum Sulfid **16** zu erwarten wäre, vielmehr bildet sich dabei ein äquimolares Gemisch aus **28** und Dithiobernsteinsäure-*O,O*-diethylester (**29**).

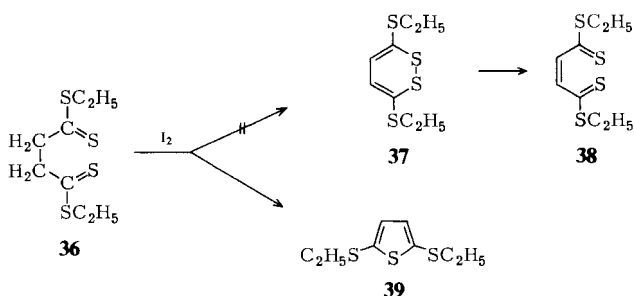
Vermutlich entsteht als Primärprodukt neben **28** 2-Mercaptodithiobernsteinsäure-*O,O*-diethylester (**30**), der sich nicht unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, sondern unter Eliminierung von Schwefel im Sinne von **30**→**31**→**29** stabilisiert. Das Auftreten von **30** als Zwischenprodukt der Thermolyse ließ sich durch Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektren nicht nachweisen, da die Spektren wegen des gleichzeitigen Auftretens des Diastereomergemisches **27** sowie der Dithioester **28** und **29** zu komplex wurden. Allerdings liefert das Massenspektrum von **27** keinen M^+ -Peak mit $m/e = 442$; das schwerste Bruchstück war stets $m/e = 238$, was der Molmasse von **30** entspricht. Der nächste Fragmentierungsschritt führt unter Verlust von Schwefel zu **29**, wie durch Vergleich mit dem Massenspektrum von reinem **29** gezeigt werden konnte.



Das zur Synthese des Tetrathiofumarsäureesters benötigte Dithiofumarsäure-dipiperidid (**32**) läßt sich aus **28** und 2 mol Piperidin nur bei sorgfältiger Beachtung der experimentellen Bedingungen in guter Ausbeute erhalten. Die Alkylierung von **32** mit Fluorsulfonsäure-methylester ist hier derjenigen mit Methyljodid vorzuziehen, die nur unvollständig abläuft. Die Thiolyse des Fluorsulfonats **33** wurde in zahlreichen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 20 bis -80°C versucht. Stets isolierten wir in fast quantitativer Ausbeute Tetrathiobernsteinsäure-dimethylester (**35**). Offensichtlich entsteht als primäres Thiolyseprodukt 2-Mercaptotetrathiobernsteinsäure-dimethylester (**34**), der unter Abspaltung von elementarem Schwefel in **35** übergeht.

Thiomaleinsäureester

Alle Versuche, Dithiofumarsäure-*O,O*-diethylester (**28**) durch UV-Licht in das *cis*-Isomere, den Dithiomaleinsäure-*O,O*-diethylester, zu überführen, blieben erfolglos. Bei Einstrahlung im Bereich aller drei UV-Maxima von **28** (225, 319 und 450 nm) war keine Veränderung wahrnehmbar.



Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der Thiomaleinsäureester sahen wir in einer Oxidation der Thiobernsteinsäureester. So sollte dabei z. B. aus dem Tetrathioester **36** das cyclische Disulfid **37** entstehen, das in einer Valenzisomerisierung den Tetrathiomaleinsäureester **38** liefern könnte. Diese Oxidation nimmt jedoch einen anderen Verlauf und ergibt in hohen Ausbeuten 2,5-Bis(ethylthio)thiophen (**39**).

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemie* danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit. Für die Hilfe bei der Aufnahme und Auswertung zahlreicher NMR-Spektren sind wir Herrn Prof. Dr. R. Matusch und Herrn Dr. Th. Kämpchen zu besonderem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 257. – ^1H -NMR (Tetramethylsilan als innerer Standard): Varian T 60, A 60-A, XL 100 und Jeol FX-100. – ^{13}C -NMR (TMS als innerer Standard): Varian XL 100 und Jeol FX-100. – Massenspektren: Varian MAT III bei 70 eV. – Schmp.: Leitz-Heiztischmikroskop HM-Lux, Temperaturangaben unkorrigiert. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 70–230 mesh von Merck bei 30 mm Säulendurchmesser, falls nicht anders angegeben.

N,N-Dimethylzimtidiumsäure-ethylester-tetrafluoroborat (**2**): Die Lösung von 87.5 g (0.50 mol) *N,N*-Dimethylzimtsäureamid (**1**) in 300 ml trockenem Dichlormethan wird mit 95.0 g (0.50

mol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird noch 2 h unter Rückfluß gekocht, i. Vak. eingedampft und an der Ölpumpe getrocknet. Der zähe Rückstand kristallisiert aus trockenem THF bei -60 bis -70°C aus: 143 g (98%) farblose Kristalle vom Schmp. $109 - 112^{\circ}\text{C}$ (aus THF). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.33 - 8.00$ (mc, arom. und olefin. H), 4.57 (q, OCH_2), 3.41 und 3.37 (s, NCH_3), 1.43 (t, CH_2CH_3). – IR (KBr): 1645, 1451, 1424, 1383, 1349, 1239, 1018 – 1102, 870, 753, 692 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NO}$ (291.1) Ber. C 53.64 H 6.23 N 4.81 Gef. C 53.78 H 5.93 N 4.70

Thiozimtsäure-O-ethylester (3): 29.1 g (0.10 mol) **2** werden bei -15°C in 200 ml trockenem, H_2S -gesättigtem Ether suspendiert. Nach Zugabe von 3 ml wasserfreiem Pyridin leitet man unter Rühren 4 h H_2S ein, entfernt das Kühlbad und filtriert, sobald der Reaktionsansatz Raumtemp. erreicht hat. Die Etherphase wird einmal mit 200 ml 3proz. Salzsäure und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende gelbrote Öl wird an 150 g Kieselgel mit CCl_4 chromatographiert: 16.7 g (87%) eines gelben Öls vom Sdp. $80^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.66$ (d, $\beta\text{-CH}$, $J = 15.6$ Hz), 7.37 (mc, arom. H), 6.90 (d, $\alpha\text{-CH}$, $J = 15.6$ Hz), 4.58 (q, OCH_2), 1.43 (t, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 209.6$ (C=S), 139.9 ($\beta\text{-CH}$), 134.3 (aromat. quart. C), 128.6 und 128.0 (aromat. *o*- und *m*-C), 128.3 ($\alpha\text{-CH}$), 67.4 (OCH_2), 13.6 (CH_3). – IR (Film): 1628, 1613, 1448, 1331, 1303, 1285, 1249, 1165 – 1200, 1037, 969, 773, 751, 686 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OS}$ (192.3) Ber. C 68.71 H 6.29 S 16.68
Gef. C 68.58 H 6.24 S 16.76 Molmasse 192 (MS)

Thiozimtsäure-piperidid (4): Die Lösung von 3.85 g (20 mmol) **3** in 50 ml trockenem Methanol wird mit 1.7 g (20 mmol) Piperidin versetzt und 3 h unter Rückfluß gekocht. Die beim Abkühlen auftretende Fällung wird durch vorsichtige Zugabe von Wasser vervollständigt: 4.3 g (93%) gelbe Kristalle vom Schmp. $102 - 103^{\circ}\text{C}$ (aus Methanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.59$ (d, $\beta\text{-CH}$, $J = 15.8$ Hz), 7.36 (mc, arom. H), 7.03 (d, $\alpha\text{-CH}$, $J = 15.8$ Hz), 4.28 (mc, Pip.- $\alpha\text{-CH}_2$), 3.83 (mc, Pip.- $\alpha\text{-CH}_2$), 1.72 (mc, Pip.- $\beta\text{-CH}_2$ und $\gamma\text{-CH}_2$). – IR (KBr): 1628, 1479, 1442, 1278, 1259, 1230, 960, 751, 739 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NS}$ (231.4) Ber. C 72.68 H 7.40 N 6.05 S 13.85
Gef. C 72.57 H 7.59 N 6.00 S 13.76 Molmasse 231 (MS)

N-(1-Methylthio-3-trans-phenyl-2-propenyliden)piperidinium-iodid (5): Die Lösung von 2.30 g (10 mmol) **4** in 15 ml trockenem Dichlormethan wird mit 2.13 g (15 mmol) Methyljodid versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Die aufgetretene Fällung wird durch Etherzugabe vervollständigt: 3.4 g (91%) gelbe Kristalle vom Schmp. $85 - 87^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.2 - 8.0$ (mc, arom. und olefin. H), 4.25 (mc, Pip.- $\alpha\text{-CH}_2$), 2.83 (s, SCH_3), 1.93 (mc, Pip.- β - und $\gamma\text{-CH}_2$). – IR (KBr): 1625, 1568, 1449, 1238, 1014, 981, 767, 697 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{INS}$ (373.3) Ber. C 48.26 H 5.40 N 3.75 Gef. C 48.05 H 5.19 N 3.56

3,5-Diphenyl-4-thiatetrathioheptandisäure-dimethylester (6)

a) Durch eine gerührte Suspension von 7.4 g (20 mmol) **5** in 100 ml trockenem, H_2S -gesättigtem THF wird bei Raumtemp. nach Zugabe von ca. 5 ml wasserfreiem Pyridin 2 h H_2S geleitet. Ohne auf die Fällung zu achten, verdünnt man mit 150 ml Diethylether und gießt danach in 300 ml 5proz. Salzsäure. Nach dem Ausschütteln wird die Etherphase abgetrennt, dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 50 g Kieselgel (Säulendurchmesser 20 mm) mit CCl_4 chromatographiert. Nach Abziehen des Elutionsmittels bleibt das Diastereomerenmisch als rotes Öl zurück. Durch Umkristallisieren aus Petrolether wird die Hauptkomponente kristallin erhalten. Gesamtausb. 3.6 g (85%); Ausb. an Hauptkomponente 2.9 g (69%).

b) Durch eine Lösung von 1.9 g (10 mmol) **7** in 20 ml trockenem THF mit ca. 1 ml Pyridin wird 2 h H₂S geleitet. Das nach Eindampfen i. Vak. zurückbleibende rote Öl wird in 50 ml Ether aufgenommen und die Lösung wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet: 1.3 g (62%) Diastereomeren-gemisch. Hauptkomponente: Gelbe Kristalle vom Schmp. 120–122 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.23 (mc, arom. H), 4.26 (mc, CH), 3.35 (mc, CH₂), 2.48 (s, SCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 233.4 (C=S), 140.3 (aromat. quart. C), 128.32 und 128.35 (aromat. *o*- und *m*-C), 127.5 (aromat. *p*-C), 57.2 (CH₂), 49.9 (CH), 20.0 (SCH₃). – IR (KBr): 1595, 1443, 1200, 970, 901, 879, 841, 763, 702 cm⁻¹.

C₂₀H₂₂S₅ (422.7) Ber. C 56.82 H 5.26 S 37.92

Gef. C 56.74 H 5.09 S 37.72 Molmasse 422 (MS)

Dithiozimsäure-methylester (**7**)

a) 7.4 g (20 mmol) **5** werden bei ca. –75 °C in 100 ml trockenem, H₂S-gesättigtem THF suspendiert. Unter Rühren wird nach Zusatz von ca. 5 ml wasserfreiem Pyridin 1 h ein kräftiger H₂S-Strom eingeleitet, nach weiteren 2 h bei –75 °C schnell in ein auf 0 °C gekühltes 2-l-Becherglas gegossen (Vorsicht! H₂S entweicht explosionsartig!), mit 200 ml Ether versetzt und sofort mit 200 ml 5proz. Salzsäure sowie zweimal mit je 100 ml Wasser durchgeschüttelt. Die getrocknete Etherphase wird i. Vak. bei ca. 15 °C eingedampft und der Rückstand sofort aus Petrolether umkristallisiert: 3.7 g (95%) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 59 °C, die bei –30 bis –80 °C aufzubewahren sind.

b) Die Lösung von 2.1 g (5.0 mmol) **6** in 10 ml Ether wird mit 1.0 g (10 mmol) Triethylamin versetzt und 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von weiteren 20 ml Ether schüttelt man einmal mit 10 ml 10proz. Salzsäure und zweimal mit je 10 ml Wasser aus, trocknet und dampft i. Vak. ein. Ausb. 1.7 g (87%).

c) Die Darstellung und Aufarbeitung eines 20 mmolaren Ansatzes erfolgt, wie unter **6** beschrieben, die Reaktionstemp. wird jedoch während der gesamten Umsetzung bei –50 bis –60 °C gehalten. Die Säulenchromatographie liefert neben 1.7 g (44%) **7** (Fraktion 1) das Sulfid **6** als Diastereomeren-gemisch.

d) 18.3 g (0.10 mol) *trans*- ω -Bromstyrol werden nach der Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **25** umgesetzt und aufgearbeitet: Ausb. 2.9 g (15%).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.73 (d, β -CH, *J* = 16 Hz), 7.38 (mc, arom. H), 7.30 (d, α -CH, *J* = 16 Hz), 2.70 (s, SCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 223.3 (C=S), 137.5 (β -CH), 134.8 (aromat. quart. C), 133.1 (α -CH), 130.2 (aromat. *p*-C), 128.9 und 128.4 (aromat. *o*- und *m*-C), 19.1 (SCH₃). – IR (KBr): 1595, 1305, 1290, 1223, 1176, 945, 844, 752, 690 cm⁻¹.

C₁₀H₁₀S₂ (194.3) Ber. C 61.81 H 5.19 S 33.00

Gef. C 61.52 H 4.96 S 33.14 Molmasse 194 (MS)

3,4-Dihydro-6-methylthio-2,4-diphenyl-2H-thiopyran-3-dithiocarbonsäure-methylester (**10a**): 1.9 g (10 mmol) **7** werden in 20 ml Chloroform ca. 10 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand in Petrolether gelöst, **10a** bei ca. –65 °C ausgefroren und die überstehende Lösung mit einer Tauchfritte abgesaugt. Die an der Ölpumpe getrockneten, gelben, wachsartigen Kristalle (1.5 g, 79%) werden 2 Wochen bei Raumtemp. aufbewahrt. Schmp. 52 °C. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 233.0 (C=S), 139.1 und 138.3 (aromat. quart. C), 129.7, 128.9, 128.2 und 127.7 (aromat. *m*- und *o*-C), 127.4 und 124.6 (aromat. *p*-C), 124.6 (C-5), 62.7 (C-3), 49.3 und 46.4 (C-2 und C-4), 19.0 und 17.6 (SCH₃). – IR (KBr): 1600, 1492, 1455, 1195, 1168, 1035, 940, 700 cm⁻¹.

C₂₀H₂₀S₄ (388.6) Ber. C 61.81 H 5.19 S 33.00

Gef. C 61.63 H 4.91 S 32.81 Molmasse 388 (MS)

N,N-Dimethylcrotonimidiumsäure-ethylester-tetrafluorborat (**15**): Die Lösung von 56.5 g (0.50 mol) *N,N*-Dimethylcrotonsäureamid (**14**) in 300 ml trockenem Dichlormethan wird mit 95.0 g (0.50 mol) Triethyloxonium-tetrafluorborat versetzt, 3 h gerührt, 2 h unter Rückfluß gekocht und i. Vak. eingedampft. Die zurückbleibende zähe Masse wird je dreimal mit trockenem THF, Essigester und Ether gewaschen. Nach Trocknen an der Ölpumpe erhält man 111 g (97%) einer klaren, hochviskosen Substanz, die nur bei tiefen Temperaturen kristallisiert vorliegt. – ¹H-NMR (CDCl₃), *trans*-Isomeres: δ = 6.78 (mc, β-CH), 6.17 (mc, α-CH), 4.53 (q, OCH₂), 3.41 und 3.33 (s, NCH₃), 2.07 (mc, CH₃), 1.43 (t, CH₂CH₃). – IR (Film): 1655, 1440, 1384, 1350, 1244, 1000–1130, 860 cm⁻¹.

C₈H₁₆BF₄NO₄ (229.1) Ber. C 41.96 H 7.04 N 6.12 Gef. C 41.57 H 7.05 N 5.86

3,5-Dimethyl-4-thiadithioheptandisäure-O,O-diethylester (**16**): In die Suspension von 22.9 g (0.10 mol) **15** in 200 ml trockenem, H₂S-gesättigtem THF leitet man nach Zugabe von 5 ml Pyridin 4 h H₂S ein, gießt in ein Gemisch von 200 ml 2proz. Salzsäure und 100 ml Ether und schüttelt aus. Die Etherphase wird noch zweimal mit je 100 ml 2proz. Salzsäure und dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird an 100 g Kieselgel mit CCl₄ chromatographiert: 21.6 g (73%) eines gelben Öls vom Sdp. 124°C/0.05 Torr (Zers.); Diastereomerenmischung. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.54 (q, OCH₂), 2.60–3.80 (CHCH₂), 1.40 (t, OCH₂CH₃), 1.40 (m, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 220.54 (C=S), 220.48 (C=S), 68.5 (2 OCH₂), 54.6 (α-CH₂), 54.4 (α-CH₂), 38.5 (CH), 38.4 (CH), 21.5 (CH₃), 21.4 (CH₃), 13.8 (2 OCH₂CH₃). – IR (Film): 1445, 1367, 1285, 1260, 1202, 1170, 1025 cm⁻¹.

C₁₂H₂₂O₂S₃ (294.5) Ber. C 48.94 H 7.53 S 32.66

Gef. C 48.87 H 7.59 S 32.48 Molmasse 294 (MS)

Thiocrotonsäure-O-ethylester (**17**)

a) 22.9 g (0.10 mol) **15** werden analog zu **16** bei –50 bis –60°C mit H₂S umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet: 11.7 g (90%) eines gelben Öls vom Sdp. 61°C/12 Torr.

b) Erwärmt man 2.9 g (10 mmol) reines **16** im Feinvakuum (ca. 1 Torr) langsam auf ca. 150°C, so destillieren 1.1 g (42%) **17** über.

c) **17** entsteht bei Raumtemp. durch Zerfall von **18** in **17** und **19**.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.95 (mc, β-CH), 6.37 (mc, α-CH), 4.52 (q, OCH₂), 1.81 (mc, CH₃), 1.38 (t, CH₂CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 209.9 (C=S), 139.7 (β-CH), 133.3 (α-CH), 66.9 (OCH₂), 17.4 (CH₃), 13.3 (CH₂CH₃). – IR (Film): 1655, 1637, 1444, 1364, 1318, 1289, 1250, 1187, 1093, 1034, 961 cm⁻¹.

C₆H₁₀OS (130.2) Ber. C 55.35 H 7.74 S 24.62

Gef. C 55.48 H 7.89 S 24.62 Molmasse 130 (MS)

3-(Piperidino)thiobuttersäure-O-ethylester (**18**): Die Lösung von 1.3 g (10 mmol) **17** in 20 ml Ether wird unter Rühren bei –60°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.84 g (10 mmol) Piperidin in 10 ml Ether versetzt. Nach 1 h wird das Kühlbad entfernt, bei ca. 15°C schnell i. Vak. eingedampft und der Rückstand kurz an der Ölpumpe getrocknet. 2.0 g (93%) eines gelben Öls, das bei ca. –40°C aufbewahrt werden muß. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.47 (q, OCH₂), 2.6–4.0 (m, CHCH₂), 2.45 (mc, Pip.-α-CH₂), 1.40 (mc, Pip.-β- und -γ-CH₂), 1.39 (t, CH₂CH₃), 0.98 (d, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃ bei –46°C): δ = 222.7 (C=S), 68.0 (OCH₂), 59.8 (CH), 48.1 (α-CH₂ und Pip.-α-CH₂), 25.5 (Pip.-β-CH₂), 24.1 (Pip.-γ-CH₂), 15.4 (CH₃), 13.3 (CH₂CH₃). – IR (Film): 1442, 1365, 1297, 1270, 1240, 1176, 762 cm⁻¹.

3-(Piperidino)thiobuttersäure-piperidid (**19**)

a) Zu 1.3 g (10 mmol) **17** in 20 ml Ether werden bei –20°C 1.7 g (20 mmol) Piperidin in 10 ml Ether getropft. Nach 1 h wird das Kühlbad entfernt und noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, i. Vak.

eingedampft und die zurückbleibende zähe, gelbliche Masse in Petrolether aufgenommen. Bei ca. -65°C fallen 2.2 g (87%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 73°C (aus Petrolether) aus.

b) **19** entsteht bei Raumtemp. durch Zerfall von **18** in **17** und **19**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.28$ (mc, Pip.(1)- α - CH_2), 3.78 (mc, Pip.(1)- α - CH_2), 3.07 (mc, CHCH_2), 2.53 (mc, Pip.(2)- α - CH_2), 1.73 (mc, Pip.(1)- β - und $-\gamma$ - CH_2), 1.51 (mc, Pip.(2)- β - und $-\gamma$ - CH_2), 1.13 (d, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 201.1$ ($\text{C}=\text{S}$), 60.3 (CH), 51.7, 51.2, 49.7 und 46.7 (α - CH_2 ; Pip.(1)- und Pip.(2)- α - CH_2), 26.9, 26.4, 25.4, 24.7 und 24.1 (Pip.(1)- und Pip.(2)- β - und $-\gamma$ - CH_2), 15.0 (CH_3). – IR (KBr): 1498, 1444, 1287, 1264, 1196, 1152, 1132, 1027, 1000, 960 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$ (254.4) Ber. C 66.08 H 10.33 N 11.01 S 12.60

Gef. C 65.82 H 10.54 N 10.70 S 13.01 Molmasse 254 (MS)

Thiocrotonsäurepiperidid (**20**): 5.1 g (20 mmol) **19** werden 3 h im Ölpumpenvakuum auf 100 – 120°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. nimmt man den Rückstand in 50 ml CHCl_3 auf, filtriert, wäscht dreimal mit je 50 ml Wasser, trocknet, dampft i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Methanol um: 2.8 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 34°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.79$ (dq, β -CH), 6.44 (dq, α -CH), 4.30 und 3.77 (mc, Pip.- α - CH_2), 1.95 (dd, CH_3), 1.75 (mc, Pip.- β - und $-\gamma$ - CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 194.6$ ($\text{C}=\text{S}$), 140.1 (β -CH), 129.9 (α -CH), 51.2 (2 Pip.- α - CH_2), 26.5, 25.3 und 24.0 (Pip.- β - und $-\gamma$ - CH_2), 18.3 (CH_3). – IR (KBr): 1641, 1475, 1434, 1277, 1261, 1208, 1175, 1133, 1022, 1004, 857 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NS}$ (169.3) Ber. C 63.85 H 8.93 N 8.27 S 18.94

Gef. C 63.67 H 8.69 N 7.96 S 18.95 Molmasse 169 (MS)

N-(1-Methylthio-2-trans-butenyliden)piperidinium-iodid (**21**): Die Lösung von 8.5 g (50 mmol) **20** in 50 ml trockenem Dichlormethan wird nach Zusatz von 10.5 g (74 mmol) Methyljodid 2 h bei Raumtemp. gerührt und 1 h unter Rückfluß gekocht. Der nach Eindampfen i. Vak. verbleibende Rückstand wird aus Petrolether umkristallisiert: 14.0 g (90%) gelbe Kristalle vom Schmp. 99°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.70$ (mc, olefin. H), 4.23 (mc, Pip.- α - CH_2), 2.82 (s, SCH_3), 2.13 (mc, CH_3), 1.93 (mc, Pip.- β - und $-\gamma$ - CH_2). – IR (KBr): 1634, 1580, 1440, 1230, 1125, 982, 972 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{INS}$ (311.2) Ber. C 38.59 H 5.84 N 4.50 S 10.30

Gef. C 38.46 H 5.85 N 4.25 S 10.33

3,5-Dimethyl-4-thiatetrathioheptandisäure-dimethylester (**22**): 9.3 g (30 mmol) **21** werden bei Raumtemp. unter Rühren in 150 ml trockenes, H_2S -gesättigtes THF eingebracht. Nach Zugabe von ca. 5 ml wasserfreiem Pyridin leitet man bei -15°C 3 h H_2S ein, verdünnt mit 200 ml Diethylether und gießt in 300 ml 5proz. Salzsäure. Nach Ausschütteln wird die organische Phase dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende gelbrote Öl wird an 15 g Kieselgel (Säulendurchmesser 10 mm) mit CCl_4 chromatographiert. Es hinterbleiben 3.8 g (85%) eines Diastereomerenengemisches als zähe gelbe Masse. Durch Umkristallisieren aus Petrolether erhält man daraus 2.9 g (65%) der reinen Hauptkomponente in Form gelber Kristalle vom Schmp. 62°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.70$ (mc, CH), 3.22 (mc, CH_2), 2.67 (s, SCH_3), 1.35 (d, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 235.1$ ($\text{C}=\text{S}$), 61.6 (CH_2), 35.5 (CH), 24.0 (CH_3), 20.0 (SCH_3). – IR (KBr): 1451, 1420, 1380, 1218, 1166, 965, 852 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_5$ (298.6) Ber. C 40.23 H 6.08 S 53.70

Gef. C 40.12 H 6.08 S 52.76 Molmasse 298 (MS)

3,4-Dihydro-2,4-dimethyl-6-methylthio-2H-thiopyran-3-dithiocarbonsäure-methylester (**25**): Die Lösung von 12.1 g (0.10 mol) 1-Brompropen in 50 ml trockenem THF wird unter Rühren so in eine Suspension von 3.2 g (0.13 mol) Magnesium in 150 ml THF getropft, daß das Lösungsmittel leicht siedet. Nach Abklingen der Reaktion dekantiert man vom überschüssigen Magnesium, kühlt auf -10°C , gibt 7.6 g (0.1 mol) CS_2 tropfenweise in 10 min zu und kocht nach Erwärmen

auf Raumtemp. noch 1 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit 14.2 g (0.10 mol) Methyljodid versetzt und noch 1 h bei 50 °C gerührt. Die in 300 ml Eiswasser gegessene Lösung wird zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert, die organ. Phase getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende rote Öl wird an 100 g Kieselgel mit CCl₄ chromatographiert und das Eluat aus Petrolether durch Köhlen auf - 50 bis - 70 °C umkristallisiert: 17.5 g (66%) gelbe Kristalle vom Schmp. 71 °C. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 236.8 (C=S), 128.3 (C-6), 128.0 (C-5), 64.5 (C-2), 37.7 (C-4), 36.5 (C-3), 19.8 (2-CH₃), 19.6 (CS₂CH₃), 17.6 (SCH₃), 15.9 (4-CH₃). - IR (KBr): 1204, 1168, 962, 939, 906, 888, 809 cm⁻¹.

C₁₀H₁₆S₄ (264.5) Ber. C 45.41 H 6.10 S 48.49

Gef. C 45.33 H 5.94 S 47.94 Molmasse 264 (MS)

N,N,N',N'-Tetramethylfumardiimidiumsäure-diethylester-bis(tetrafluoroborat) (**26**): Die Lösung von 34.0 g (0.20 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylfumarsäurediamid und 76.0 g (0.40 mol) Triethylxonium-tetrafluoroborat in 250 ml trockenem Dichlormethan wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Dabei fallen 76.0 g (94.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 159 °C aus. - ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 7.28 (s, olefin. H), 4.71 (q, OCH₂), 3.52 und 3.47 (s, NCH₃), 1.53 (t, OCH₂CH₃). - IR (KBr): 1612, 1393, 1269, 1010-1146 cm⁻¹.

C₁₂H₂₄B₂F₈N₂O₂ (402.0) Ber. C 35.86 H 6.02 N 6.97 Gef. C 35.65 H 6.22 N 6.82

3,5-Bis(ethoxythiocarbonyl)-4-thiadithioheptandisäure-O,O-diethylester (**27**): In die Suspension von 40.2 g (0.10 mol) **26** in 150 ml H₂S-gesättigtem, trockenem THF leitet man nach Zusatz von 5 ml Pyridin bei Raumtemp. 6 h H₂S ein, wobei sich die Lösung unter Abscheidung von Dimethylammoniumchlorid erst gelb, dann dunkelrot färbt. Es wird i. Vak. eingedampft, das zurückbleibende rote Öl in 500 ml Wasser gegossen, bis zur sauren Reaktion wird mit konz. Salzsäure versetzt und dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wäscht man dreimal mit je 100 ml Wasser, trocknet sie und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird an 150 g Kieselgel mit CCl₄ chromatographiert und liefert 35.4 g (80%) eines roten Öls als Diastereomerenmisch. Läßt man dies in flüssigem Stickstoff erstarren und sich anschließend im Kühlschränk erwärmen, so wird eine Komponente flüssig, während die andere kristallin bleibt. Durch Herauslesen dieser Kristalle kann man ein Diastereomeres in Form dunkelroter Kristalle rein isolieren, sein Schmp. ist wegen thermischer Isomerisierung nicht zu bestimmen. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf das Gemisch. - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): 1. Komponente δ = 4.52 und 4.46 (q, OCH₂), 3.23 (mc, CHCH₂, ABX-System), 1.35 und 1.31 (t, CH₃); 2. Komponente δ = 4.52 und 4.46, 3.28, 1.35 und 1.31. - ¹³C-NMR (CDCl₃): 1. Komponente δ = 218.8 (C-1, C-7), 217.9 (3-C=S, 5-C=S), 69.0 (OCH₂), 68.7 (OCH₂), 54.9 (CH), 50.1 (CH₂), 13.8 (CH₃); 2. Komponente δ = 218.7, 218.2, 69.0, 68.7, 54.5, 50.7, 13.8. - IR (Film): 1443, 1365, 1304, 1173, 1017 cm⁻¹.

C₁₆H₂₆O₄S₅ (442.7) Ber. C 43.41 H 5.91 S 36.21

Gef. C 43.53 H 5.66 S 36.24 Molmasse 442 (MS, Felddesorption)

Dithiofumarsäure-O,O-diethylester (**28**)

a) In die Suspension von 402.1 g (1.0 mol) **26** in 1000 ml trockenem, H₂S-gesättigtem THF leitet man bei - 60 °C nach Zugabe von 20 ml trockenem Pyridin 6 h H₂S ein, filtriert und dampft schonend i. Vak. ein. Das zurückbleibende rote Öl wird in 400 ml Ether aufgenommen, die Lösung in 500 ml Wasser gegossen, mit konz. Salzsäure angesäuert und ausgeschüttelt. Die wäbr. Phase wird noch zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherauszüge werden dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. bei möglichst niedriger Temp. eingengt. Das rote Öl wird an 400 g Kieselgel (Säulendurchmesser 40 mm) mit CCl₄ chromatographiert. Dabei erhält man 200.5 g (98%) rote, wachsartige Kristalle, die sich zur Analyse durch Sublimation bei ca. 100 °C/0.1 Torr weiter reinigen lassen (Schmp. 61 - 62 °C). Die Aufbewahrung erfolgt zweckmäßigerweise in flüssigem Stickstoff, da sonst sehr schnell Zersetzung eintritt.

b) Versucht man das Diastereomerenmischung **27** im Ölpumpenvakuum zu destillieren, so geht bei einer Ölbadtemp. von ca. 100 °C *Dithiobernsteinsäure-O,O-diethylester* (**29**)^{1b)} über, während sich **28** als Sublimat am Kolbenrand niederschlägt. Erhöht man die Ölbadtemp. auf 125–150 °C, so erhält man als Destillat ein 1:1-Gemisch von **28** und **29** in 79proz. Ausbeute. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.11 (s, CH), 4.62 (q, OCH₂), 1.49 (t, CH₃). – IR (KBr): 1365, 1318, 1301, 1240, 1165, 1021, 962 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): 450 nm (ε = 25), 319 (1304), 255 (938).

C₁₈H₁₂O₂S₂ (204.3) Ber. C 47.03 H 5.92 S 31.38

Gef. C 47.01 H 5.98 S 30.73 Molmasse 204 (MS)

Dithiofumarsäure-dipiperidid (**32**): Die Lösung von 4.1 g (20 mmol) **28** in 10 ml Ethanol wird in eine Mischung von 3.4 g (40 mmol) Piperidin, 50 ml Ethanol und 50 g Eiswürfel geschüttet. Nach 2 h Rühren säuert man vorsichtig mit konz. Salzsäure an, filtriert und wäscht den Niederschlag mit Petrolether: 4.7 g (83%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 180 °C (aus Methanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.48 (s, CH), 4.32 und 3.85 (mc, Pip.-α-CH₂), 1.78 (mc, Pip.-β- und -γ-CH₂). – IR (KBr): 1490, 1444, 1277, 1259, 1171, 1130, 1009, 849 cm⁻¹.

C₁₄H₂₂N₂S₂ (282.5) Ber. C 59.53 H 7.85 N 9.91 S 22.70

Gef. C 59.35 H 7.93 N 9.79 S 22.68 Molmasse 282 (MS)

N,N'-[1,4-Bis(methylthio)-2-buten-1,4-diylden]dipiperidinium-bis(floursulfonat) (**33**): Die Lösung von 2.8 g (10 mmol) **32** in 20 ml trockenem Dichlormethan wird mit 2.3 g (20 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester versetzt und gerührt. Nach 2 h wird die Fällung durch vorsichtige Etherzugabe vervollständigt, abfiltriert und an der Ölpumpe getrocknet: 4.9 g (96%) farblose Kristalle vom Schmp. 132 °C (aus Methanol). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 7.15 (s, olefin. H), 4.00 (mc, Pip.-α-CH₂), 2.77 (s, SCH₃), 1.86 (mc, Pip.-β- und -γ-CH₂). – IR (KBr): 1586, 1445, 1259–1318, 1073, 1018, 708 cm⁻¹.

C₁₆H₂₈F₂N₂O₆S₄ (510.7) Ber. C 37.63 H 5.52 N 5.48 S 25.11

Gef. C 37.60 H 5.53 N 5.25 S 24.91

Tetrathiobernsteinsäure-dimethylester (**35**): Aus 25.5 g (50 mmol) **33** erhält man nach der Arbeitsvorschrift in Lit.^{1b)} 9.5 g (90%) gelbe, wachsartige Kristalle mit Schmp. 35 °C (Lit.^{1b)} 35 °C).

Tetrathiobernsteinsäure-diethylester (**36**): Die Lösung von 28.5 g (0.10 mol) *Dithiobernsteinsäure-dipiperidid*^{1b)} in 250 ml trockenem Dichlormethan wird mit 38 g (0.20 mol) Triethylxonium-tetrafluorborat versetzt und über Nacht gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der kristallisierte Rückstand wie unter **3** beschrieben mit H₂S umgesetzt und aufgearbeitet. 19.3 g (81%) eines gelben Öls, das bei ca. 100 °C im Feinvakuum (0.05 Torr) unter Bildung von **39** cyclisiert. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.33 (s, α-CH₂), 3.13 (q, SCH₂), 1.23 (t, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 234.9 (C=S), 50.8 (α-CH₂), 30.6 (SCH₂), 12.0 (CH₃). – IR (Film): 1455, 1398, 1370, 1230, 1207, 1169, 1125, 940 cm⁻¹.

C₈H₁₄S₄ (238.5) Ber. C 40.30 H 5.92 S 53.78 Gef. C 40.11 H 6.05 S 53.08

2,5-Bis(ethylthio)thiophen (**39**): Eine Lösung von 11.9 g (50 mmol) **36** in 100 ml trockenem THF wird bei –15 °C unter Rühren auf einmal mit 13.0 g (50 mmol) Iod in 50 ml THF versetzt. Nach 15 min entfernt man das Kühlbad, rührt weitere 30 min bei Raumtemp., fügt 150 ml Ether hinzu und schüttelt mit 200 ml einer 7.5proz. Natriumthiosulfat-Lösung aus. Die Etherphase wird noch einmal mit 100 ml 3proz. Salzsäure und dreimal mit je 100 ml Wasser extrahiert, getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 50 g Kieselgel (Säulendurchmesser 20 mm) mit CCl₄ chromatographiert. 8.7 g (85%) eines gelben Öls vom Sdp. 67 °C/0.05 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.93 (s, CH), 2.78 (q, SCH₂), 1.27 (t, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.7 (C-2 und C-5),

133.5 (C-3 und C-4), 32.8 (SCH₂), 14.9 (CH₃). – IR (Film): 2977, 2930, 2860, 1735, 1650, 1590, 1440, 1365, 1240–1305, 1160–1210, 1017 cm⁻¹.

C₈H₁₂S₃ (204.4) Ber. C 47.02 H 5.92 S 47.07

Gef. C 46.71 H 5.72 S 47.08 Molmasse 204 (MS)

Literatur

- 1) ^{1a)} XXI. Mittel.: *K. Hartke, Th. Kissel, J. Quante und G. Henssen*, *Angew. Chem.* **90**, 1016 (1978). – ^{1b)} XX. Mittel.: *R. Hoffmann und K. Hartke*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1743.
- 2) Aus der Dissertation von *R. Hoffmann*, Marburg 1979.
- 3) *H. Takahashi, K. Oshima, H. Yamamoto und H. Nozaki*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5803 (1973).
- 4) *J. E. Baldwin und J. A. Walker*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 354.
- 5) *J. Meijer, P. Vermeer und L. Brandsma*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, 601.
- 6) *J. Maignan und J. Vialle*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1973.
- 7) *A. C. Brouwer und H. J. T. Bos*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 209.
- 8) ^{8a)} *P. Gosselin, S. Masson und A. Thuillier*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2715. – ^{8b)} *Anmerkung bei der Korrektur*: Kürzlich erhielten *H. Westmijze, H. Kleijn, J. Meijer und P. Vermeer*, *Synthesis* **1979**, 432, α, β -ungesättigte Dithioester aus Vinylenpraten mit CS₂ und anschließender Alkylierung.
- 9) *J. Kopecky und J. Smejkal*, *Chem. Ind. (London)* **1966**, 1529.
- 10) Vgl. die Dimerisierung von 3-Aryl-2-cyanthioacrylamiden, *J. S. A. Brunskill, A. De und D. F. Ewing*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 629.
- 11) ^{11a)} *R. J. Abraham, H. Gottschalck, H. Paulsen und W. A. Thomas*, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6268. – ^{11b)} *Th. Cohen, R. J. Ruffner, D. W. Shull, W. M. Daniewski, R. M. Ottenbrite und P. V. Alston*, *J. Org. Chem.* **43**, 4052 (1978). – ^{11c)} *Ch. Shin, M. Yamaura, E. Inui, Y. Ishida und J. Yoshimura*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2618 (1978). – ^{11d)} *D. Tresselt, K. Eckardt und J. Tax*, *Tetrahedron* **31**, 613 (1975). – ^{11e)} *K. Krohn*, *J. Chem. Res. (M)* **1978**, 4762; (S) **1978**, 394.