

Thion- und Dithioester, XXIV¹⁾

Synthese von Tetrathiooxalestern

Klaus Hartke *, Thomas Kissel, Josef Quante und Rudolf Matusch

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

Eingegangen am 18. September 1979

Durch Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Kalium in Dimethylformamid und anschließende Alkylierung erhält man die Isotrithione **2**, die sich mit Quecksilber(II)-acetat zu den 1,3-Dithiol-2-onen **3** entschwefeln lassen. **2a** ist auch über mehrere Stufen aus (Methylthio)dithioessigsäuremethylester (**6**) zugänglich. Die photochemische Decarboxylierung von 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-on (**3a**) liefert Dimethyl-tetrathiooxalat (**11a**), das in Lösung mit seinem [4 + 2]-Dimeren **13** im Gleichgewicht steht. Cyclische Tetrathiooxalester sind bei Raumtemp. vermutlich instabil.

Thiono and Dithio Esters, XXIV¹⁾

Synthesis of Tetrathiooxalates

Reduction of carbon disulfide with potassium in dimethylformamide and subsequent alkylation yields the isotrithiones **2**, which have been desulfurised with mercury acetate to give the 1,3-dithiol-2-ones **3**. **2a** is also available by a stepwise synthesis starting with methyl (methylthio)dithioacetate (**6**). The photochemical decarboxylation of 4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-one (**3a**) leads to the formation of dimethyl tetrathiooxalate (**11a**). In solution **11a** is in equilibrium with its [4 + 2] dimer **13**. Cyclic tetrathiooxalates are probably unstable at room temperature.

Nach der erfolgreichen Darstellung der Dithionoxalester²⁾ ist uns kürzlich auch die Synthese der bislang unbekanntenen Tetrathiooxalester auf photochemischem Wege gelungen³⁾. Die hierzu notwendigen Einzelschritte wurden inzwischen so weit optimiert und ergänzt, daß Tetrathiooxalester jetzt leicht zugänglich sind.

1. Darstellung der 1,3-Dithiol-2-thione 2

a) Aus Schwefelkohlenstoff

Die Schlüsselsubstanz für die photochemische Synthese des Dimethyl-tetrathiooxalates (**11a**), 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion (**2a**), war bereits 1927 von *Fetkenheuer* und Mitarbb.⁴⁾ durch Natriumamalgam-Reduktion von Schwefelkohlenstoff und anschließende Methylierung mit Methylchlorid in geringer Ausbeute erhalten worden. Die genannten Autoren hatten diese Substanz jedoch als Tetrathiooxalsäure-dimethylester (**11a**) angesehen, ein Irrtum, der inzwischen unabhängig von drei Arbeitskreisen^{2,5,6)} korrigiert werden konnte⁷⁾. Sowohl die von uns beschriebene Synthese des 4,5-Dimercapto-1,3-dithiol-2-thion-Dianions (**1**) durch Reduktion von CS₂ mit Natrium in flüssigem Ammoniak als auch andere von uns überprüfte Verfahren (z. B. Reduktion mit Natrium in Hexamethylphosphorsäure-triamid⁶⁾ oder mit Naphthalin-Natrium in Tetrahydrofuran⁶⁾) erwiesen sich als zu unergiebig. Etwas bessere, jedoch schwankende Ausbeuten an **1** erzielten wir mit Kalium in einer siedenden Mischung von Dimethylformamid/Schwefel-

5a – c, das auf dieser Stufe leicht getrennt werden kann. Auf diesem Wege sind daher nur symmetrisch substituierte Isotrithione **2** mit aliphatischem Rest R zugänglich. Wesentlich variabler ist nachstehend beschriebener Weg zu **2a**.

b) Aus Dithioessigester

Wegen der Bedeutung der Isotrithione als Zwischenstufe zu Tetrathiafulvalenen sind im Laufe der letzten Jahre verschiedene Isotrithion-Synthesen publiziert worden^{14,15}. Wir gingen von (Methylthio)acetonitril aus, überführten dies in (Methylthio)dithioessigsäure-methylester (**6**) und thioacylierten das Anion von **6** mit (Morpholino)thiocarbonylchlorid (**7**). Dabei entsteht **8** als *E/Z*-Isomerengemisch, das durch Bromoxidation in Anlehnung an *Hiratani*, *Shiono* und *Okawara*¹⁴ **10a** liefert und für analytische Zwecke ins Perchlorat **10b** übergeführt wurde. Für die Hydrolyse von **10a** zu 4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-on (**3a**) fanden wir keine geeigneten Reaktionsbedingungen. Sowohl in basischem wie saurem Medium entstand nur wenig **3a** neben zahlreichen Zersetzungsprodukten, so daß uns der Umweg über **2a**, d. h. Thiolyse von **10** zu **2a**, unvermeidlich erscheint. Ähnlich uneinheitlich verläuft auch die Hydrolyse des aus **2a** erhältlichen 1,3-Dithiolium-perchlorats **9**. Ebenso scheiterten Versuche zur direkten Cyclisierung von **6** zu **3a** mit Chlorcarbonylsulfonylchlorid analog der Synthese von cyclischen Thiocarbonaten aus enolisierbaren Ketonen¹⁶. Dabei bildet sich nach spektroskopischer Aussage vermutlich nur ein offenkettiges, thermisch sehr labiles Disulfid durch Umsetzung des Sulfonylschwefels mit der Thiocarbonylgruppe von **6**.

Ein Austausch der SCH₃-Gruppen im Dithioessigester **6** gegen andere Alkylthio- oder Arylthio-Reste sollte auf dem vorstehenden Weg sehr unterschiedliche Isotrithione **2** liefern können.

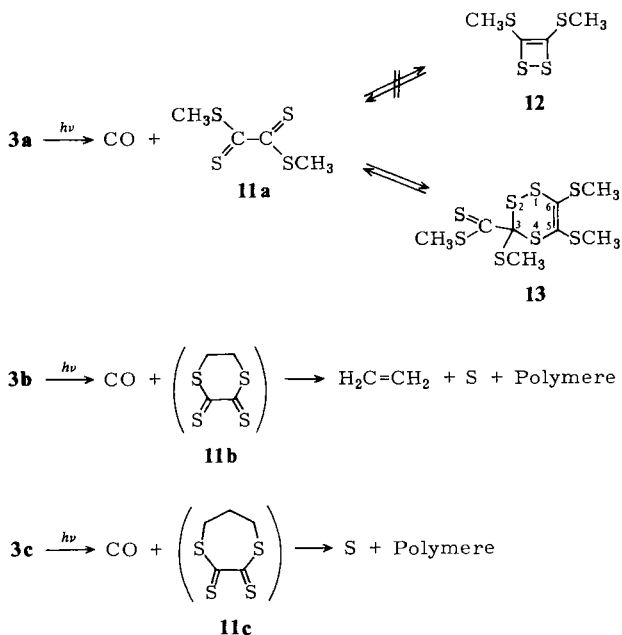
2. Entschwefelung der 1,3-Dithiol-2-thione **2**

Die nach Lit.³ unbefriedigende Ausbeute (28%) an Entschwefelungsprodukt **3a** läßt sich auf über 80% steigern und die Aufarbeitung vereinfachen, wenn man mit stöchiometrischen Mengen Quecksilber(II)-acetat in Eisessig/Chloroform arbeitet und die Reaktionstemperatur erhöht. Zur Umwandlung von **2b**, **c** in **3b**, **c** muß zur Löslichkeitserhöhung Chloroform durch Dichlormethan ersetzt werden. Demgegenüber verliefen alle übrigen Entschwefelungsexperimente (z. B. von **2a** mit Phosgen^{17,18} oder Chloramin¹⁹, von **9** mit Silbernitrat und Quecksilber(II)-acetat²⁰ oder Titantrichlorid²¹) völlig unbefriedigend. Wie Vorversuche zeigten, läßt sich die von *Grashey*, *Schroll* und *Weidner*²² beschriebene Umwandlung von Thiocarbonyl- in Carbonylgruppen mit Mesitylnitroxid auch auf die Isotrithione **2** anwenden. Für die vorliegenden Beispiele wurde dieser Weg aus Kostengründen jedoch nicht weiter verfolgt. Er kann aber für Isotrithione mit Hg(OAc)₂-labilen R-Gruppen bedeutsam sein.

3. Decarbonylierung der 1,3-Dithiol-2-one **3**

Photochemische Decarbonylierungen sind schon länger bekannt. So hatten beispielsweise *Kusters* und *de Mayo*²³ durch Photolyse von 4,5-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-dithiol-2-on 4,4'-Bis(dimethylamino)dithiobenzil hergestellt. Bestrahlt man daher eine Lösung von **3a** in Methylenchlorid, wird analog zu Lit.²³ Kohlenmonoxid elimi-

niert, und es entsteht das Dimethyl-tetrathiooxalat (**11a**). Auch andere Dialkyl-tetrathiooxalate dürften auf diesem Wege zugänglich sein. Unbeständig sind aber cyclische Tetrathiooxalate, wie unsere Erfahrungen bei der Decarboxylierung von **3b**, **c** zeigen. In beiden Fällen läßt sich IR-spektroskopisch Kohlenmonoxid nachweisen, so daß die intermediäre Bildung von **11b** und **c** wahrscheinlich erscheint. Wir vermuten, daß die durch den 6- oder 7-Ring erzwungene *s-cis*-Anordnung beider Thiocarbonylgruppen die cyclischen Tetrathiooxalate so sehr destabilisiert, daß sie sogleich weiterfragmentieren. Dabei kann man Ethylen als Zerfallsprodukt für **3b** IR-spektroskopisch identifizieren; ansonsten treten nur Schwefel und Polymere auf. Ob beides Folgeprodukte von intermediär gebildetem Kohlenmonosulfid sind, kann nicht beantwortet werden.



4. Konstitution des Dimethyl-tetrathiooxalates (**11a**)

11a bildet nach chromatographischer Reinigung dunkelbraune bis schwarze, überliechende Kristalle, die sich im Kühlschrank mehrere Wochen unzersetzt aufbewahren lassen. Ein Vergleich des Feststoff-IR-Spektrums (KBr) mit dem einer verdünnten Lösung (CCl_4) zeigt, daß **11a** in beiden Fällen monomer vorliegt. In konzentrierteren Lösungen läßt sich jedoch NMR-spektroskopisch eine zweite Form nachweisen. Hierbei handelt es sich nicht um das 1,2-Dithion-1,2-Dithiet-Gleichgewicht ($\text{11a} \rightleftharpoons \text{12}$), wie es z. B. *Kusters* und *de Mayo*²³⁾ für 4,4'-Bis(dimethylamino)dithiobenzil postulierten sowie *Calzaferri* und *Gleiter*²⁴⁾ theoretisch berechneten, sondern um ein Dimeres. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nämlich 4 Singulets im SCH_3 -Bereich, von denen das bei 2.11 ppm von einer SCH_3 -Gruppe an einem sp^3 -Kohlenstoff verursacht werden muß (Tab.).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist Signale von insgesamt 8 C-Atomen auf: eine Thiocarbonylgruppe, zwei sp^2 -Kohlenstoffe, ein quartäres C-Atom und 4 SCH_3 -Gruppen. Daher muß es sich um ein Dimeres handeln, für das unseres Erachtens nur das [4 + 2]-Cycloaddukt **13** als einzig sinnvolle Konstitution in Betracht kommt. Die chemischen Verschiebungen und ihre Zuordnung gehen aus der Tabelle hervor. Inzwischen haben wir gezeigt, daß **11a** als sehr reaktives Dithiabutadien mit einer großen Zahl elektronenreicher wie elektronenarmer 2π -Systeme [4 + 2]-Cycloaddukte bildet²⁵⁾.

Tab.: ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten von **11a** und **13**

^1H -NMR (CCl_4), δ -Werte						
11a	2.63	13	2.66	2.48	2.41	2.11
	s		s	s	s	s
	SCH_3		CS_2CH_3	5- SCH_3	6- SCH_3	3- SCH_3
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2), δ -Werte, J in Hz						
11a	226.3	21.6				
	$^3J = 5.5$	$^1J = 142.0$				
	C=S	SCH_3				
13	88.2	132.7	133.5	231.2	21.9	20.2 18.6 15.9
	$^3J = 5.0$	$^3J = 5.0$	$^3J = 5.5$	$^1J = 142.5$	$^1J = 141.0$	$^1J = 141.0$
	C-3	C-5, C-6	C=S	CS_2CH_3	5-, 6- SCH_3	3- SCH_3

Die Lage des Gleichgewichtes $\mathbf{11a} \rightleftharpoons \mathbf{13}$ ist von Konzentration, Temperatur und Lösungsmittel abhängig. Steigende Konzentration, fallende Temperatur und abnehmende Solvenspolarität begünstigen das Dimere **13**. So enthält eine Lösung von 150 mg **11a** in 2 ml CD_2Cl_2 bei $+30^\circ\text{C}$ ca. 20% **13**, bei -10°C ca. 55% **13** und bei -30°C ca. 75% **13**. Andererseits zeigt eine Lösung von 150 mg **11a** bei $+30^\circ\text{C}$ in 2 ml CCl_4 ca. 27% **13**, in 5 ml CCl_4 ca. 24% **13**, in 10 ml ca. 19% **13** und in 25 ml CCl_4 ca. 5% **13**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. Th. Kämpchen für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 257. — ^1H -NMR (TMS 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.: Linströmgerät, Temperaturangaben unkorrigiert.

4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-thion (**2a**)

a) 400 ml Dimethylformamid p.A. und 200 ml Schwefelkohlenstoff p.A. — beide ca. 50 h über Molekularsieb 4Å getrocknet — werden unter Rühren und Durchleiten von trockenem Argon innerhalb 30 min auf ca. -5 bis 0°C abgekühlt. Dann gibt man bei konstant gehaltener Temperatur auf einmal 10.0 g (0.255 mol) Kalium in feinen Scheiben hinzu und ergänzt nach erfolgtem Auflösen zweimal mit weiteren 10.0 g Kalium und 30 ml CS_2 . Größe des Rührers und Rührge-

schwindigkeit müssen so abgestimmt sein, daß die Kaliumscheiben sich nicht zusammenballen. 1 h nach der 3. Zugabe werden erneut 50 ml CS₂ und nach weiteren 3 h 200 ml Dimethylformamid hinzugefügt. Da die Auflösung des Kaliums gegen Ende nur sehr langsam erfolgt, werden Restmengen durch vorsichtige Zugabe von 100 ml Methanol zersetzt. Anschließend tropft man ca. 180 ml Dimethylsulfat hinzu, gießt in Wasser, schüttelt mehrmals mit Chloroform aus und dampft die organische Phase i. Vak. ein. Der Rückstand wird in 1 l Ethanol mit ca. 5 Teelöffeln gepulverter Aktivkohle 30 min gekocht. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert **2a** beim Abkühlen weitgehend aus. Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich weiteres **2a** gewinnen. Insgesamt 48.0 g (95%, bezogen auf eingesetztes Kalium) gelbe Nadeln vom Schmp. 104 °C (aus Ethanol) (Lit.²⁾ 101 °C, Lit.⁵⁾ 100 – 101 °C).

b) Durch eine Suspension von 5.7 g (15 mmol) **10b** in 50 ml H₂S-gesättigtem Pyridin leitet man bei 0 °C weitere 6 h Schwefelwasserstoff, schüttet den Ansatz in eine Mischung von 75 ml konz. Salzsäure, 50 ml Wasser und 75 g Eis und extrahiert mit Chloroform. Der Rückstand der getrockneten Chloroform-Phase wird aus Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. 2.6 g (75%) gelbe Nadeln vom Schmp. 104 °C.

2,5,7,9-Tetrathiabicyclo[4.3.0]non-1(6)-en-8-thion (2b): Nach Beendigung der unter **2a**, Weg a), beschriebenen Reduktion von CS₂ mit Kalium wird mit 400 ml Dimethylformamid p.A. und anschließend tropfenweise mit 72.0 g (0.383 mol) 1,2-Dibromethan versetzt und noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Kaliumreste entfernt man durch vorsichtige Zugabe von 100 ml Methanol, gießt den Ansatz in Wasser und arbeitet wie bei **2a** auf. 40.5 g (95%, bezogen auf eingesetztes Kalium) gelbe Kristalle vom Schmp. 120 °C (aus Ethanol) (Lit.²⁶⁾ 122 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.4 (s, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 207.7 (C=S, s), 122.8 (C=C, t, ³J = 2.0 Hz), 29.8 (CH₂, t, ¹J = 147.5 Hz). – IR (KBr): 1485, 1410, 1290, 1260, 1065, 925, 875 cm⁻¹.

2,6,8,10-Tetrathiabicyclo[5.3.0]dec-1(7)-en-9-thion (2c): Entsprechend **2b**, jedoch mit 77.5 g (0.383 mol) 1,3-Dibrompropan, erhält man 43.5 g (95%, bezogen auf eingesetztes Kalium) gelbe Kristalle vom Schmp. 140 °C (aus Ethanol) (Lit.²⁶⁾ 141 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.83 (m, SCH₂), 2.46 (m, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 211.3 (C=S, s), 139.9 (C=C, t, ³J = 8.0 Hz), 34.0 (CH₂, t, ¹J = 130.0 Hz), 33.1 (SCH₂, t, ¹J = 141.0 Hz). – IR (KBr): 1270, 1235, 1055, 1030, 900, 860, 820 cm⁻¹.

4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-on (3a): Die Lösung von 40.0 g (0.176 mol) **2a** in 500 ml Chloroform wird unter Rühren mit 56.5 g (0.176 mol) Quecksilber(II)-acetat in ca. 500 ml Eisessig versetzt und ca. 5 h rückfließend erwärmt. Nach dem Erkalten fügt man ca. 100 g getrocknetes Natriumsulfat zu und filtriert unter Nachspülen mit Dichlormethan. Das Filtrat wird mit Natriumcarbonatlösung solange gerührt, bis der Eisessig aus der organischen Phase entfernt ist. Dann filtriert man über eine mit basischem Aluminiumoxid bedeckte Nutsche, dampft i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Benzol, Methanol oder Ethanol um. 31.5 g (85%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 63 – 64 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.55 (s, SCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 189.5 (C=O, s), 127.1 (C=C, q, ³J = 4.0 Hz), 19.4 (SCH₃, q, ¹J = 141.5 Hz). – IR (KBr): 2960, 1685, 1480, 1425, 1320, 990, 970, 950, 905, 895 cm⁻¹. UV (Cyclohexan): λ_{max} = 281 nm (log ε = 3.48).

C₅H₆OS₄ (210.3) Ber. C 28.55 H 2.87 S 60.97

Gef. C 28.57 H 2.55 S 59.71 Molmasse 210 (MS)

2,5,7,9-Tetrathiabicyclo[4.3.0]non-1(6)-en-8-on (3b): Aus 30.0 g (0.133 mol) **2b**, 800 ml CH₂Cl₂, 43.0 g (0.133 mol) Quecksilber(II)-acetat und 500 ml Eisessig erhält man nach 6stdg. Sieden analog zu **3a** 23.5 g (85%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 125 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.41 (s, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 188.7 (C=O), 113.2 (C=C, t, ³J = 2.0 Hz), 30.9

(SCH₂, t, ¹J = 144.5 Hz). – IR (KBr): 1645, 1615, 1510, 1425, 1018, 930, 875, 760 cm⁻¹. – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 292.5 nm (log ε = 3.47).

C₅H₄OS₄ (208.3) Ber. C 28.83 H 1.94 S 61.56
Gef. C 28.65 H 1.47 S 61.56 Molmasse 208 (MS)

2,6,8,10-Tetrathiabicyclo[5.3.0]dec-1(7)-en-9-on (3c): Aus 30.0 g (0.125 mol) **2c**, 1000 ml CH₂Cl₂, 41.0 g (0.125 mol) Quecksilber(II)-acetat und 500 ml Eisessig erhält man nach 8stdg. Sieden analog zu **3a** 24.5 g (85%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 130°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.76 (m, SCH₂), 2.36 (m, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 189.0 (C=O), 130.1 (C=C, t, ³J = 8.0 Hz), 32.98 und 32.95 (CH₂ und SCH₂). – IR (KBr): 1655, 1615, 1480, 1415, 1285, 1245, 895, 820, 755 cm⁻¹. – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 285 nm (log ε = 3.72).

C₆H₆OS₄ (222.3) Ber. C 32.41 H 2.72 S 57.68
Gef. C 31.93 H 2.38 S 57.45 Molmasse 222 (MS)

Dimethyl-trithiocarbonat (5a): Die eingeeigte Mutterlauge von **2a**, Weg a), wird fraktioniert: 16.0 g (60%) einer gelben charakteristisch riechenden Flüssigkeit vom Sdp. 219–220°C (Lit.²⁷) 220°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.78. – IR (Film): 3000, 2925, 2822, 1470, 1430, 1319, 1065, 890 cm⁻¹.

1,3-Dithiolan-2-thion (5b): Die eingeeigte Mutterlauge von **2b** wird an der Ölpumpe fraktioniert. 13.0 g (50%) gelbe Kristalle, die etwas oberhalb Raumtemp. schmelzen (Schmp. 37°C²⁸). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.98. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 228.6 (C=S, t, ³J = 5.0 Hz), 43.7 (CH₂, t, ¹J = 146.0 Hz). – IR (KBr): 1424, 1410, 1275, 1060, 945, 880, 830 cm⁻¹.

1,3-Dithian-2-thion (5c): Der Rückstand der völlig eingeeigten Mutterlauge von **2c** liefert, aus CCl₄ umkristallisiert, 14.5 g (50%) gelbe Kristalle vom Schmp. 79°C (Lit.²⁹) 80°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.25 (m, SCH₂), 2.40 (m, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 221.2 (C=S, t, ³J = 4.0 Hz), 34.2 (SCH₂, t, ¹J = 140.5 Hz), 20.0 (CH₂, t, ¹J = 131.0 Hz). – IR (KBr): 1420, 1270, 1005, 935, 875 cm⁻¹.

(Methylthio)dithioessigsäure-methylester (6): In eine Lösung von 40.0 g (0.45 mol) (Methylthio)acetonitril und 25.0 g (0.51 mol) Methanthiol in 150 ml wasserfreiem Dioxan wird bei 0–5°C 6 h trockenes HCl eingeleitet. Man läßt über Nacht stehen, dampft i. Vak. ein und wäscht das auskristallisierte 2-(Methylthio)acetimidsäure-methylester-hydrochlorid mit trockenem Ether. Dann wird das Salz in 300 ml H₂S-gesättigtem, trockenem Pyridin suspendiert und unter Rühren bei 0°C weitere 6 h H₂S eingeleitet. Anschließend setzt man 150 ml Eiswasser zu, schüttelt mit 450 ml konz. Salzsäure, 100 ml Wasser und 450 g Eis aus, trocknet die Etherphase und destilliert. 60 g (85%) einer gelbroten Flüssigkeit vom Sdp. 74°C/0.05 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.90 (s, CH₂), 2.63 (s, CS₂CH₃), 2.20 (s, SCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 233.6 (C=S), 51.5 (CH₂, t, ¹J = 143.0 Hz), 20.3 (CS₂CH₃, t, ¹J = 142.0 Hz), 16.2 (SCH₃, t, ¹J = 139.5 Hz). – IR (Film): 2910, 1410, 1230, 1135, 1015, 940, 820 cm⁻¹.

C₄H₈S₃ (152.3) Ber. C 31.55 H 5.29 S 63.16
Gef. C 31.49 H 5.22 S 62.36 Molmasse 152 (MS)

(Morpholino)thiocarbonylchlorid (7): Zu einer Lösung von 42.0 g (0.48 mol) Morpholin in 700 ml trockenem Ether werden bei 0°C unter Rühren langsam 28.0 g (0.24 mol) Thiophosgen in 100 ml Ether getropft. Anschließend wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus CHCl₃/Petroleumäther umkristallisiert. 25.0 g (62.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 170°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.0 (m, Morpholin-H). – IR (KBr): 2950, 2860, 1475, 1425, 1265, 1170, 1030, 980, 870, 810 cm⁻¹.

C₅H₈ClNOS (165.6) Ber. C 36.25 H 4.86 N 8.45
Gef. C 36.49 H 4.88 N 8.34 Molmasse 165 (MS)

[1,2-Bis(methylthio)vinyl]-morpholinodithioformat (**8E/8Z**): Zu einer Lösung von 18.4 g (0.12 mol) **6** und 13.5 g (0.12 mol) Kalium-*tert*-butylat in 400 ml trockenem THF werden bei Raumtemp. unter Rühren 20.0 g (0.12 mol) **7** in 50 ml THF getropft. Nach 1 h dampft man i. Vak. ein, nimmt mit CHCl_3 auf, wäscht mit Wasser, trocknet und chromatographiert den Rückstand der CHCl_3 -Phase an neutralem Al_2O_3 mit CHCl_3 . 25.0 g (63%) farblose Kristalle vom Schmp. 90°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.20, 7.00$ (s, $\text{HC}=\text{C}$), 4.0 (m, Morpholin-H), 2.43, 2.40, 2.35, 2.33 (s, SCH_3). – IR (KBr): 2955, 2910, 2840, 1515, 1465, 1410, 1260, 1225, 1100, 1020, 980, 890, 855, 810 cm^{-1} .

$\text{C}_3\text{H}_{13}\text{NOS}_4$ (281.5) Ber. C 38.40 H 5.37 N 4.97 S 45.46

Gef. C 38.36 H 5.16 N 4.97 S 45.48

4,5-Bis(methylthio)-2-morpholino-1,3-dithiolium-perchlorat (**10b**): Unter Rühren werden zur Lösung von 20.0 g (71 mmol) **8E/8Z** in 200 ml trockenem CH_2Cl_2 bei -30°C 11.4 g (71 mmol) Brom in 50 ml CH_2Cl_2 getropft. Die ausgefallene gelbe Substanz löst sich nach Zusatz von 7.2 g (71 mmol) Triethylamin und Erwärmen des Ansatzes auf Raumtemp. Nach Einengen i. Vak. wird die Lösung des in CHCl_3 aufgenommenen Rückstands mit Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige Phase i. Vak. möglichst schonend auf ca. 100 ml konzentriert und mit einer konz. wäßr. Lösung von 8.7 g (71 mmol) Natriumperchlorat versetzt. Dabei fallen 14.4 g (53%) gelbe Kristalle aus. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.90$ (m, Morpholin-H), 2.60 (s, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 186.5$ ($\text{C}=\text{N}$, m), 133.4 ($\text{C}=\text{C}$, q, $^3J = 5.5$ Hz), 65.5 (OCH_2 , t, $^1J = 148.5$ Hz), 55.5 (NCH_2 , t, $^1J = 144.0$ Hz), 20.0 (SCH_3 , q, $^1J = 142.5$ Hz). – IR (KBr): 3000, 2920, 1550, 1475, 1430, 1395, 1310, 1260, 1085, 880 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ClNO}_3\text{S}_4$ (379.9) Ber. C 28.45 H 3.71 N 3.69 S 33.76

Gef. C 28.54 H 3.37 N 3.63 S 33.62

2,4,5-Tris(methylthio)-1,3-dithiolium-perchlorat (**9**): Zur Lösung von 10.0 g (47 mmol) **2a** in 100 ml trockenem Nitromethan werden bei Raumtemp. unter Rühren 5.4 g (47 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester in 20 ml Nitromethan getropft. Nach 3 h gibt man 5.8 g (47 mmol) Natriumperchlorat in 40 ml Nitromethan hinzu, dampft i. Vak. ein, löst den Rückstand in wasserfreiem Acetonitril und fällt **9** durch Etherzusatz aus. 12.8 g (80%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 125°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.10$ (s, 2- SCH_3), 2.71 (s, 4-, 5- SCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 204.6$ ($\text{C}-2$, t, $^3J = 7.0$ Hz), 148.0 ($\text{C}=\text{C}$, t, $^3J = 5.5$ Hz), 23.8 (2- SCH_3 , q, $^1J = 145.5$ Hz), 20.3 (4-, 5- SCH_3 , t, $^3J = 143.0$ Hz). – IR (KBr): 2970, 2940, 1435, 1145, 1115, 1085, 1015 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_4\text{S}_5$ (340.9) Ber. C 21.14 H 2.66 Gef. C 20.40 H 2.53³⁰

Tetrathiooxalsäure-dimethylester (**11a**): Eine Lösung von 4.2 g (20 mmol) **3a** in 150–200 ml Dichlormethan p.A. wird in einer Fallfilmapparatur (Fa. Normag, Hofheim) mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (TQ 150, Fa. Hanau) bis zum Aufhören der CO -Entwicklung bestrahlt (ca. 1 h). Dabei färbt sich die Lösung tief dunkelbraun. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand an einer Kieselgelsäule (\varnothing 2.5 cm, Füllhöhe 25 cm, Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm \cong 70–230 mesh) durch Eluieren der dunkelbraunen Zone mit CCl_4 gereinigt. Das eingeeengte CCl_4 -Eluat liefert beim Stehenlassen im Kühlschrank 2.2 g (60%) dunkelbraune bis schwarze, übelriechende Kristalle vom Schmp. 66°C , nach wiederholtem Umkristallisieren aus Ether Schmp. $71-72^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 2980, 2900, 1415, 1400, 1310, 1045, 945, 770, 700 cm^{-1} .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_4$ (182.3) Ber. C 26.37 H 3.29 S 70.32

Gef. C 26.29 H 2.91 S 70.24 Molmasse 182 (MS)

Bestrahlung von **3b** und **c**: Lösungen von **3b** und **c** wurden wie vorstehend mit einer Hg-Lampe bestrahlt. Dabei wurde das entweichende Gas in einem Luftballon aufgefangen und in einer Gaszelle IR-spektroskopisch vermessen. Es bestand bei **3b** aus einer Mischung von Kohlenmonoxid

und Ethylen, bei 3c nur aus Kohlenmonoxid. An den Wänden des Bestrahlungsgefäßes schlugen sich Schwefel und Polymere nieder, die die Lichtdurchlässigkeit verminderten. Daher war bis zur vollständigen Umsetzung der Ausgangsmaterialien eine Bestrahlungsdauer von ca. 5–7 h erforderlich.

Literatur

- 1) XXIII. Mittel.: K. Hartke und R. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 2) K. Hartke und H. Hoppe, Chem. Ber. **107**, 3121 (1974).
- 3) Vgl. Kurzmitteilung von Th. Kissel, R. Matusch und K. Hartke, Z. Chem. **16**, 318 (1976).
- 4) B. Fetkenheuer, H. Fetkenheuer und H. Lecus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 2528 (1927).
- 5) S. Wawzonek und S. M. Heilmann, J. Org. Chem. **39**, 511 (1974).
- 6) U. Reuter und G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem. **421**, 143 (1976).
- 7) Vgl. hierzu auch das Sammelreferat "Carbon Sulfides and their Inorganic and Complex Chemistry" von G. Gattow und W. Behrendt in A. Senning, Topics in Sulfur Chemistry, Vol. 2, S. 69, Thieme, Stuttgart 1977.
- 8) G. Steimecke und E. Hoyer, DDR-Patent 118282 (14. Febr. 1975) [Chem. Abstr. **86**, 106562a (1977)].
- 9) P. Iversen und M. Falsig, Universität Aarhus, Dänemark, persönliche Mitteilung. Wir danken Dr. Iversen (verstorben 1977) posthum für diese freundliche Hilfe.
- 10) Die nach der Methylierung des Reduktionsgemisches sonst noch isolierten Substanzen^{2,4–6} wie Dimethylsulfid oder Tetrakis(methylthio)ethylen sind mengenmäßig gesehen Nebenprodukte.
- 11) Vgl. Lit.⁴) und G. Bontempelli, F. Magno, G. A. Mazzocchin und R. Seeber, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **63**, 231 (1975).
- 12) M. Falsig und H. Lund, Acta Chem. Scand., im Druck.
- 13) G. Steimecke, R. Kirmse und E. Hoyer, Z. Chem. **15**, 28 (1975); G. Steimecke, Dissertation, Univ. Leipzig 1977; G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse und E. Hoyer, Phosphorus and Sulfur **7**, 49 (1979).
- 14) K. Hiratani, H. Shiono und M. Okawara, Chem. Lett. **1973**, 867.
- 15) Vgl. auch N. F. Haley, Tetrahedron Lett. **1978**, 5161, und hier zitierte Literatur.
- 16) Vgl. Beispiele in E. Kühle, The Chemistry of the Sulfenic Acids, S. 109, Thieme, Stuttgart 1973.
- 17) F. Boberg und W. v. Gentzkow, Liebigs Ann. Chem. **766**, 1 (1972).
- 18) R. Schmiedel, Dissertation, Univ. Marburg 1977.
- 19) W. F. J. Huurdeman, H. Wynberg und D. W. Emerson, Synth. Commun. **2**, 7 (1972).
- 20) U. Agarwala und P. Bhaskara Rao, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 205 (1967).
- 21) D. Seebach und H. Neumann, Chem. Ber. **107**, 847 (1974).
- 22) R. Grashey, G. Schroll und M. Weidner, Chem.-Ztg. **100**, 496 (1976).
- 23) W. Kusters und P. de Mayo, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3502 (1974).
- 24) G. Calzaferri und R. Gleiter, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 559.
- 25) K. Hartke, Th. Kissel, J. Quante und G. Henssen, Angew. Chem. **90**, 1016 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 953 (1978).
- 26) M. Mizuno, M. P. Cava und A. F. Garito, J. Org. Chem. **41**, 1484 (1976).
- 27) E. Wertheim, J. Am. Chem. Soc. **48**, 826 (1926).
- 28) R. Delaby, P. Piganiol und C. Warolin, C. R. Acad. Sci. **230**, 1671 (1950).
- 29) W. H. Mills und B. C. Saunders, J. Chem. Soc. **1931**, 537.
- 30) Die Elementaranalyse ist unbefriedigend, da sich geringe Wassermengen auch durch mehrtägiges Trocknen über P₂O₅ nicht entfernen ließen.