

Thion- und Dithioester, XXIX<sup>1)</sup>**Reaktionen von Diazoverbindungen mit Thiooxalestern**Klaus Hartke\*, Arvind Kumar, Joachim Köster, Günter Henssen,  
Thomas Kissel und Thomas KämpchenInstitut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 1. Februar 1982

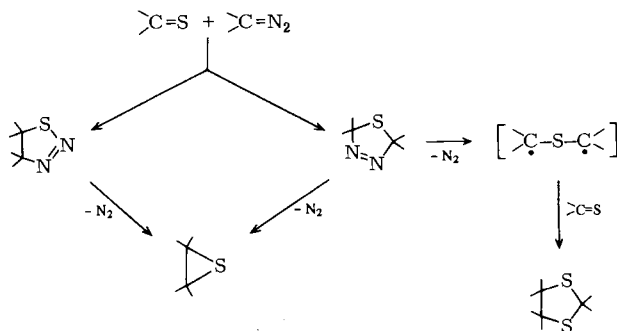
Tetrathiooxalsäure-dimethylester (**1**) bildet mit allen untersuchten Diazoverbindungen **2** in einheitlicher Reaktion die 1,3-Dithiole **3**. Komplexe Produktgemische entstehen hingegen bei der Umsetzung von Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**6**) mit Diazoverbindungen. Näher untersucht wurde die Reaktion von **6** mit Diazomethan, Diazoethan, 2-Diazopropan und Diphenyldiazomethan.

**Thiono and Dithio Esters, XXIX<sup>1)</sup>****Reactions of Diazo Compounds with Thiooxalates**

Dimethyl tetrathiooxalate (**1**) reacts with all diazo compounds **2** investigated to form 1,3-dithioles **3** in high yield. Complex mixtures of products, however, are obtained from *O,O*-dimethyl dithiooxalate (**6**) and diazo compounds. The reactions of **6** with diazomethane, diazoethane, 2-diazopropane and diphenyldiazomethane were investigated more in detail.

Thiooxalester wie Tetrathiooxalsäure-dimethylester (**1**) oder Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**6**) besitzen zwei konjugierte Thiocarbonylgruppen, die mit geeigneten Reaktionspartnern (sowohl 2π- als auch 4π-Komponenten) [2 + 4]-Cycloadditionsprodukte bilden können<sup>1,2)</sup>. Dabei zeigte sich, daß zwischen **1** und **6** zwar ein Reaktivitätsunterschied besteht, ansonsten aber analoge Produkte resultieren. Im Gegensatz dazu fanden wir bei der Umsetzung von Diazoverbindungen mit **1** und **6** recht unterschiedliche Reaktionsabläufe.

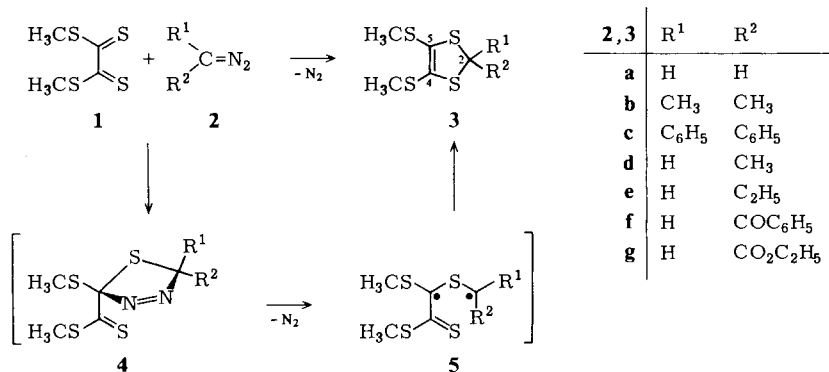
Die Umsetzung von Thiocarbonylverbindungen mit Diazoverbindungen ist ausführlicher von Schönberg und Mitarbb. untersucht worden<sup>3,4)</sup> und wird daher auch Schönberg-Reaktion ge-



nannt. Eine mechanistische Studie hierzu führten kürzlich *Huisgen* und Mitarbb.<sup>5)</sup> am Beispiel Thiobenzophenon und Diazomethan durch. Faßt man die Literaturbeispiele zusammen, so erfolgt zunächst eine 1,3-dipolare Cycloaddition der Diazoverbindung an die Thiocarbonylgruppe unter Bildung eines 1,3,4- oder eines 1,2,3-Thiadiazolins, die beide unter Eliminierung von Stickstoff in dasselbe Thiiran übergehen können. Die radikalische oder zwitterionische (Thiocarbonylylid-) Zwischenstufe beim Zerfall des 1,3,4-Thiadiazolins kann aber auch mit einer zweiten Thiocarbonylgruppe reagieren und so ein 1,3-Dithiolan bilden. Wie setzen sich nun **1** und **6** mit Diazoverbindungen um?

### Reaktion von Tetrathiooxalsäure-dimethylester (**1**) mit Diazoverbindungen

Tetrathiooxalsäure-dimethylester (**1**) reagiert nicht nur mit aliphatischen Diazoverbindungen wie **2a, b, d** und **e** sondern auch mit aromatischen Diazoverbindungen wie **2c** und den wesentlich weniger reaktiven  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen wie **2f** und **g**. In allen Fällen entstehen in hoher Ausbeute die 1,3-Dithiole **3**. Wir vermuten, daß im ersten Reaktionsschritt das 1,3,4-Thiadiazolin **4** gebildet wird, das unter Stickstoffeliminierung ins Diradikal **5** (oder Thiocarbonylylid) übergeht; letzteres cyclisiert zu **3**.



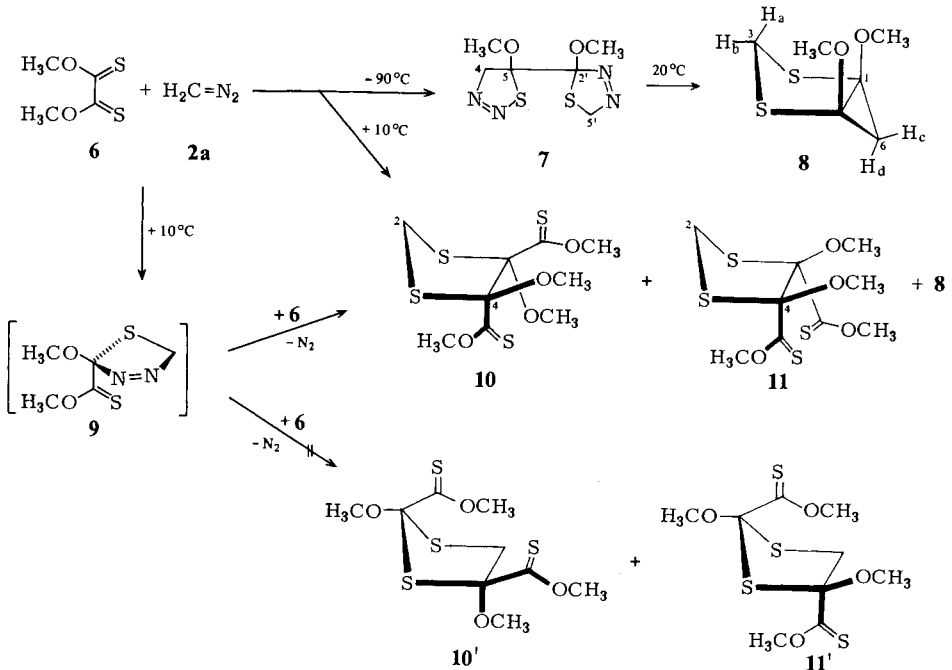
Die Konstitution **3** wird durch die spektroskopischen Daten im experimentellen Teil eindeutig belegt. Mit Ausnahme des kristallinen **3c** handelt es sich um zum Teil übelriechende Flüssigkeiten, von denen sich **3f** und **g** bei Destillationsversuchen zersetzten. Letztere ließen sich zwar an Aktivkohle oder Kieselgel so weit reinigen, daß NMR-spektroskopisch keine Nebenprodukte mehr sichtbar waren, doch sind die Elementaranalysen nicht ganz befriedigend.

### Reaktion von Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**6**) mit Diazoverbindungen

Die geringere Reaktivität der Thiocarbonylgruppen in Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**6**) im Vergleich zu Tetrathiooxalsäure-dimethylester (**1**) zeigt sich u. a. darin, daß sich **6** auch bei erhöhter Temperatur nicht mehr mit  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen umsetzt. Die Reaktion mit den übrigen aliphatischen und aromatischen Diazoverbindungen **2** ergab stets ein komplexes Gemisch strukturell unterschiedlicher Produkte, so daß jede eingesetzte Diazoverbindung gesondert diskutiert werden muß. Dabei ist vorzuschicken, daß wir in keinem Fall auch nur die Spur eines durch intramolekularen Ringschluß gebildeten 1,3-Dithiols entsprechend **3** isolieren konnten.

### Reaktion mit Diazomethan

Je nach Reaktionstemperatur und Molverhältnis der Edukte erhält man bei der Umsetzung von Diazomethan (**2a**) mit Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**6**) unterschiedliche Produkte. Bei  $-90^{\circ}\text{C}$  isoliert man mit **2a**-Überschuß farblose Kristalle, die sich in Lösung bei Raumtemperatur bereits zersetzen. Auf Grund der analytischen Daten handelt es sich um das [2:1]-Addukt **7** mit unterschiedlicher Additionsrichtung des Diazomethan-Dipols an jede der Thiocarbonylgruppen. Dies geht zweifelsfrei aus den  $^{13}\text{C}$ -Daten für C-5 ( $\delta = 104.7$ ) und C-2' ( $\delta = 139.0$ ) hervor, deren auffallend große Verschiebungsdifferenz von 34 ppm anderenfalls nicht zu erklären wäre. Die dem chiralen Kohlenstoff C-5 benachbarte Methylengruppe spaltet zum AB-System mit  $J = 18\text{ Hz}$  auf. Von den beiden möglichen Diastereomeren (bezüglich der chiralen Zentren C-5 und C-2') entsteht nur eines, dessen Konfiguration wir nicht kennen.



Die thermische Zersetzung von **7** in Chloroform bei Raumtemperatur liefert den Bicyclus **8** als gelbes Öl. **8** entsteht auch bei der Einwirkung von Diazomethan auf **6** bei  $0^{\circ}\text{C}$ . Die Konstitution von **8** läßt sich zwanglos aus der bei Stickstoffeliminierung von **7** zu erwartenden radikalischen Zwischenstufe ableiten. Das 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (vgl. Exp. Teil) zeigt 2 AB-Systeme, von denen das bei tieferem Feld mit einer auffallend großen Verschiebungsdifferenz den Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  am C-3, das bei höherem Feld mit einer besonders kleinen Verschiebungsdifferenz den Protonen  $\text{H}_c$  und  $\text{H}_d$  am C-6 zuzuordnen ist. Außerdem beobachtet man eine Fernkopplung von  $^5J = 0.4\text{ Hz}$  zwischen  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_c$ . Die Kopplungskonstanten wurden einem mit dem Panic-Programm (Firma Bruker) simulierten Spektrum entnommen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

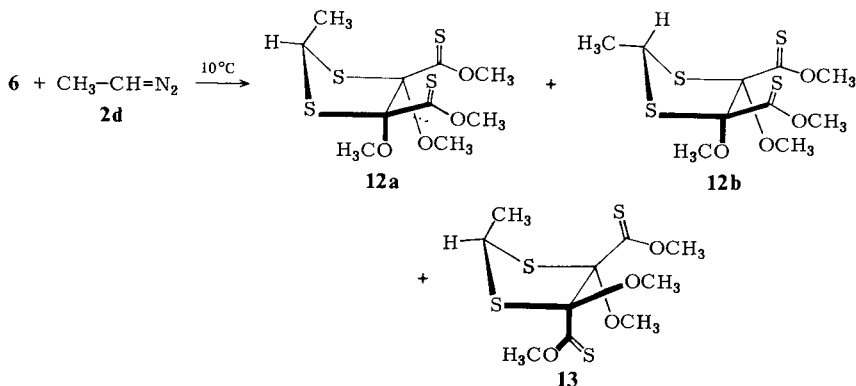
von **8** fällt auf, daß die geminalen Protonen  $H_a$  und  $H_b$  unterschiedlich mit C-3 koppeln. Entsprechendes gilt für  $H_c$  und  $H_d$  mit C-6.

Bei geringfügig erhöhter Temperatur von  $+10^\circ\text{C}$  liefert die Einwirkung von einem Moläquiv. Diazomethan auf Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**6**) nur minimale Mengen an **8**. Als Hauptprodukte isoliert man jetzt die 1,3-Dithiolane **10** (Racemform) und **11** (Mesoform). Sie entstehen vermutlich aus dem 1,3,4-Thiadiazolin **9**, das unter Stickstoffabspaltung ein Diradikal bildet und sich anschließend an eine zweite Molekel **6** addiert. Dieser Reaktionsweg ist bereits bei anderen Thiocarbonylverbindungen beobachtet worden, wie das eingangs diskutierte Formelschema zeigt. Die Konstitution von **10** und **11** läßt sich eindeutig aus den analytischen Daten ableiten (vgl. Exp. Teil), die keine Besonderheiten aufweisen, abgesehen von der unterschiedlichen Kopplung der beiden geminalen Protonen mit C-2.

Wie *Kalwisch* und *Huisgen*<sup>5b)</sup> kürzlich gezeigt haben, führt die Reaktion von Diazoessigester mit Thiobenzophenon entgegen der ursprünglichen Annahme zu einem 1:1-Gemisch der beiden theoretisch möglichen 1,3-Dithiolane. Überträgt man diese Beobachtung auf unseren Fall, so wären statt **10** und **11** auch die alternativen Strukturen **10'** und **11'** zu diskutieren. Sie lassen sich auf Grund der spektroskopischen Daten jedoch eindeutig ausschließen. So müßten z. B. die Methylprotonen an C-5 sowohl in **10'** als auch in **11'** ein AB-System liefern. Wir beobachten aber nur eins für **10**. Das 2. Isomere kann dann wegen seines nahezu identischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums mit dem von **10** nur die Struktur **11** haben. Ferner erklären auch nur die Formeln **10** und **11** zwanglos die Bildung von 2,3-Dimethoxydithionfumar- bzw. -maleinsäure-dimethylester (*m/e* 236) im Massenspektrometer. Die relative Intensität dieses Bruchstückes beträgt für **10** 10.4% und für **11** 3.6%.

#### Reaktion mit Diazoethan

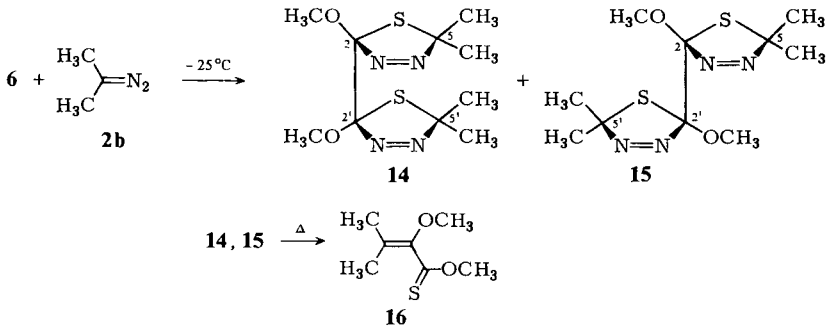
Wenn die mit **6** umgesetzte Diazoverbindung am  $\alpha$ -C-Atom unterschiedliche Substituenten aufweist, wird die Produktvielfalt infolge eines weiteren chiralen Zentrums noch größer. Bei Umsetzung mit einem Moläquiv. Diazoethan (**2d**) ist es uns gelungen, auf chromatographischem Wege das Gemisch der beiden diastereomeren 1,3-Dithio-



lane **12a** und **12b** (Mesoformen, Verhältnis 1:1) von der Racemform **13** zu trennen. Dabei ist es ungeklärt, welche Strukturformel von **12** dem Diastereomeren **A** und welche dem Diastereomeren **B** (vgl. Exp. Teil) zuzuordnen ist. Auch ließ sich das Diastereomeren-Gemisch nicht weiter in die Einzelkomponenten **12a** und **12b** zerlegen.

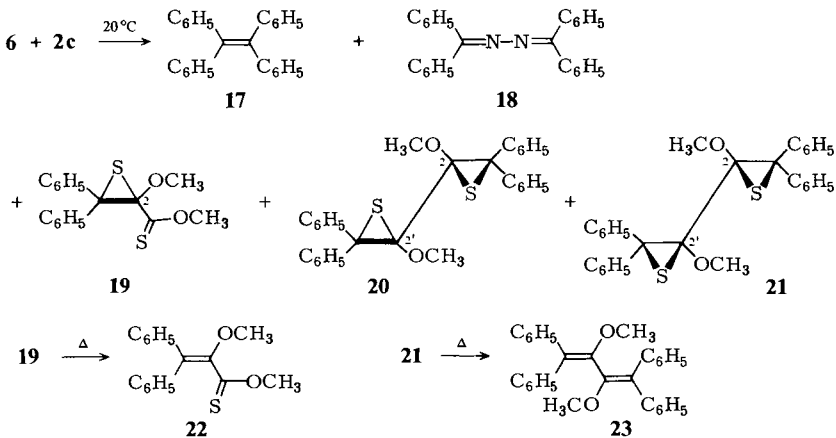
### Reaktion mit 2-Diazopropan

Weitgehend anders als Diazomethan (**2a**) und Diazoethan (**2d**) reagieren 2 Moläquiv. 2-Diazopropan (**2b**) mit Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**6**). Hier bilden sich kaum Nebenprodukte, und man kann ohne chromatographische Trennung in hoher Ausbeute die beiden diastereomeren Bi-1,3,4-thiadiazoline **14** (Mesoform) und **15** (Racemform) im Verhältnis von etwa 1 : 1 isolieren. Eine Zerlegung des Gemisches von **14** und **15** in die Einzelkomponenten wurde nicht versucht. Beim Erwärmen von **14**, **15** spaltet sich 2-Diazopropan (**2b**), Stickstoff und Schwefel ab unter Bildung des Thioacrylsäure-*O*-methylesters **16**.



### Reaktion mit Diphenyldiazomethan

Wiederum zu anderen Reaktionsprodukten führt die Umsetzung von Diphenyldiazomethan (**2c**) mit Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**6**). Als Zersetzungsprodukte von **2c** ließen sich Tetraphenylethen (**17**) und Benzophenon-azin (**18**) isolieren, als Reaktionsprodukte das Monothiiran **19** und die Bithiirane **20** (Mesoform) und **21** (Racemform). Die Ausbeute an **19** läßt sich von 50% auf 80% steigern, wenn man **6** mit nur 1 Moläquiv. **2c** umsetzt, wie es den stöchiometrischen Verhältnissen entspricht. Da die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe von **21** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf Zusatz von  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ,  $\text{Tris}[3\text{-(hepta-}$



fluorpropyl)hydroxymethylen]-*d*-camphorato]europium, schwach aufspaltet (vgl. Exp. Teil), ist hier die Zuordnung der Strukturformeln **20** und **21** zu den erhaltenen Produkten eindeutig.

Die thermische Schwefeleliminierung des Monothiirans **19** oder des Bithiirans **21** wird durch Zusatz von Kupferbronze beschleunigt<sup>6)</sup>. Sie verläuft in beiden Fällen quantitativ und liefert den Thiozimtsäure-*O*-methylester **22** bzw. das Tetraphenylbutadien **23**.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemie* danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät PE 237 der Fa. Perkin-Elmer. – NMR-Spektren (TMS als innerer Standard): Geräte T 60, XL 100 der Fa. Varian, INM-FX 100 der Fa. Jeol sowie WH 400 der Fa. Bruker (Meßtemperatur 40°C). – Massenspektren: Geräte Varian MAT 111 und Varian CH 7. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz Schmelzpunktmikroskop.

**4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol (3a)**: Zu einer Lösung von 0.46 g (11.0 mmol) **2a**<sup>7)</sup> in 100–150 ml Ether werden bei Raumtemp. unter Rühren 2.0 g (11.0 mmol) **1**<sup>8)</sup> in 50 ml CCl<sub>4</sub> getropft. Anschließend dampft man i. Vak. ein und destilliert 1.9 g (90%) einer rotbraunen, übelriechenden Flüssigkeit vom Sdp. 102–103°C/0.05 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.30 (s, CH<sub>2</sub>), 2.43 (s, SCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 125.9 (m, C-4, -5), 34.0 (t, C-2, <sup>1</sup>J = 156 Hz), 19.4 (q, SCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 141 Hz). – IR (Film): 2930, 1420, 1315, 960, 895 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (196.4) Ber. C 30.58 H 4.11 S 65.31

Gef. C 30.28 H 3.82 S 65.03 Molmasse 196 (MS)

**2,2-Dimethyl-4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol (3b)**: In eine Lösung von 2.0 g (11.0 mmol) **1**<sup>8)</sup> in 50 ml CCl<sub>4</sub> wird bei Raumtemp. unter Rühren frisch hergestelltes **2b**<sup>9)</sup> etwa 1/2 h lang eingeleitet, bis man eine goldgelbe Lösung erhält. Anschließend wird i. Vak. eingengt und destilliert. 2.2 g (90%) einer gelben, übelriechenden Flüssigkeit vom Sdp. 75°C/0.01 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.38 (s, SCH<sub>3</sub>), 1.82 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 125.6 (q, C-4, -5, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 61.3 (m, C-2, <sup>2</sup>J = 4.5 Hz), 30.6 (q, CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 130 Hz), 19.1 (q, SCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 141 Hz). – IR (Film): 2930, 1430, 1370, 1315, 1165, 1155, 1120, 970, 895 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>S<sub>4</sub> (224.4) Ber. C 37.46 H 5.39 S 57.15

Gef. C 37.20 H 5.17 S 57.01 Molmasse 224 (MS)

**4,5-Bis(methylthio)-2,2-diphenyl-1,3-dithiol (3c)**: Zu einer Lösung von 2.1 g (11.0 mmol) **2c**<sup>10)</sup> in 50 ml Petrolether werden bei Raumtemp. unter Rühren 2.0 g (11.0 mmol) **1**<sup>8)</sup> in 50 ml CCl<sub>4</sub> getropft. Nach ungefähr 2 h dampft man i. Vak. ein und kristallisiert die dabei ausfallenden, gelben Kristalle aus Ether um. 3.8 g (86%) klare, leicht gelbliche Kristalle vom Schmp. 114–115°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.66–7.16 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.25 (s, SCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 142.3 (q, C-1(Phenyl)), 128.0 (d, C-2-, C-3(Phenyl), <sup>1</sup>J = 161 Hz), 127.8 (d, C-4(Phenyl), <sup>1</sup>J = 161 Hz), 126.3 (q, C-4, -5, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz), 74.0 (m, C-2), 19.4 (q, SCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 151 Hz). – IR (KBr): 3060, 2930, 1680, 1485, 1430, 1310, 1180, 1080, 1030, 960, 895, 865, 755, 695 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>S<sub>4</sub> (348.5) Ber. C 58.58 H 4.63 S 36.79

Gef. C 58.57 H 4.51 S 36.39 Molmasse 348 (MS)

**2-Methyl-4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol (3d)**: Entsprechend **3a** erhält man aus 2.0 g (11.0 mmol) **1**<sup>8)</sup> und 0.62 g (11.0 mmol) **2d**<sup>11)</sup> 2.1 g (95%) einer gelbroten, übelriechenden Flüssigkeit vom Sdp. 98°C/0.1 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.66 (q, CH), 2.40 (s, SCH<sub>3</sub>), 1.65 (d, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 124.3 (m, C-4, -5, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz), 46.7 (d, CH, <sup>1</sup>J = 154 Hz), 25.0 (q,

CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 130 Hz), 19.3 (q, SCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 141 Hz). – IR (Film): 2930, 1435, 1375, 1315, 1270, 975, 895, 790, 765 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>S<sub>4</sub> (210.4) Ber. C 34.25 H 4.79 S 60.96

Gef. C 34.10 H 4.45 S 60.70 Molmasse 210 (MS)

**2-Ethyl-4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol (3e)**: Entsprechend **3a** erhält man aus 2.0 g (11.0 mmol) **1<sup>8</sup>** und 0.77 g (11.0 mmol) **2e**<sup>11)</sup> 2.3 g (95%) einer gelbroten, übelriechenden Flüssigkeit vom Sdp. 105–106°C/0.1 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.53 (t, 2-H), 2.40 (s, SCH<sub>3</sub>), 1.90 (m, CH<sub>2</sub>), 1.03 (t, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 124.6 (m, C-4, -5, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz), 53.2 (d, CH, <sup>1</sup>J = 153 Hz), 31.8 (t, CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J = 129 Hz), 19.2 (q, SCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 141 Hz), 10.8 (q, CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 126 Hz). – IR (Film): 2980, 2930, 1460, 1430, 1380, 1315, 970, 895, 815 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>S<sub>4</sub> (224.4) Ber. C 37.46 H 5.39 S 57.15

Gef. C 37.39 H 5.37 S 56.96 Molmasse 224 (MS)

**2-Benzoyl-4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol (3f)**: Zu einer Lösung von 2.0 g (11.0 mmol) **1<sup>8</sup>** in 50 ml CCl<sub>4</sub> werden 1.6 g (11.0 mmol) **2f**<sup>12)</sup> gegeben. Man läßt bei Raumtemp. rühren, bis sich die Lösung völlig aufgehellt hat (ca. 12 h). Nach dem Eindampfen i. Vak. wird das rote Öl zunächst auf eine Nutsche gegeben, die mit gepulverter Aktivkohle gefüllt ist. Man wäscht mit Methanol, löst das an der Aktivkohle adsorbierte Öl mit CCl<sub>4</sub> heraus und dampft i. Vak. ein. 2.95 g (90%) eines braungelben, zähflüssigen Öls, das nicht destillierbar ist. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.90–7.35 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.80 (s, 2-H), 2.35 (s, SCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 187.6 (d, C=O, <sup>2</sup>J = 4.0 Hz), 133.4 (d, C-4(Phenyl), <sup>1</sup>J = 162 Hz), 133.0 (t, C-1(Phenyl), <sup>2</sup>J = 7.0 Hz), 128.6, 128.4 (d, C-2-, C-3(Phenyl), <sup>1</sup>J = 163 Hz), 125.5 (m, C-4, -5, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz), 51.3 (d, C-2, <sup>1</sup>J = 152 Hz), 19.2 (q, SCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 141 Hz). – IR (Film): 2930, 1690, 1600, 1585, 1450, 1430, 1320, 1270, 1200, 1005, 990, 895, 790, 770, 735, 690, 655 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>OS<sub>4</sub> (300.5) Ber. C 47.97 H 4.03 S 42.68

Gef. C 46.83 H 3.65 S 43.17 Molmasse 300 (MS)

**4,5-Bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-carbonsäure-ethylester (3g)**: Zu einer Lösung von 2.0 g (11.0 mmol) **1<sup>8</sup>** in 50 ml CCl<sub>4</sub> werden 1.25 g (11.0 mmol) **2g**<sup>13)</sup> gegeben. Man läßt bei Raumtemp. mehrere h rühren, bis sich die Lösung völlig aufgehellt hat. Nach dem Eindampfen i. Vak. wird das rote Öl an einer Kieselgelsäule (Ø 2.5 cm, Füllhöhe 20 cm, Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.20 mm) durch Eluieren mit Ether gereinigt. 2.6 g (88%) einer roten Flüssigkeit, die nicht destillierbar ist. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.03 (s, 2-H), 4.22 (q, CH<sub>2</sub>), 2.40 (s, SCH<sub>3</sub>), 1.28 (t, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 168.3 (q, C=O, <sup>2</sup>J = 3.0 Hz), 125.2 (m, C-4, -5, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz), 62.3 (t, CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J = 149 Hz), 48.2 (d, C-2, <sup>1</sup>J = 155 Hz), 19.3 (SCH<sub>3</sub>, q, <sup>1</sup>J = 141 Hz), 13.9 (CH<sub>3</sub>, q, <sup>1</sup>J = 128 Hz). – IR (Film): 2990, 2930, 1730, 1430, 1370, 1275, 1155, 1025, 975, 895 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (268.4) Ber. C 35.80 H 4.51 S 47.78

Gef. C 34.62 H 4.53 S 49.16 Molmasse 268 (MS)

**5-[2,5-Dihydro-2-methoxy-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4,5-dihydro-5-methoxy-1,2,3-thiadiazol (7)**: Zu einer gerührten Lösung von 0.75 g (5.0 mmol) **6**<sup>14)</sup> in 5 ml trockenem Ether bei –90°C tropft man innerhalb von 5 min eine kalte Lösung von 1.05 g (25.0 mmol) **2a**<sup>7)</sup> in 37 ml trockenem Ether. Unter Rühren läßt man zunächst auf –20°C, nach 1/2 h auf 0°C erwärmen und dampft bei dieser Temperatur i. Vak. ein. Der halb feste Rückstand wird bei –40°C mit Ether verrieben, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. 700 mg (59%) farblose Kristalle vom Schmp. 63°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.9 (q, AB-System, 4-H, J = 18 Hz), 5.5 (s, 5'-H), 3.2 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.03 (s, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub> bei –30°C): δ = 139.0 (q, C-2', <sup>3</sup>J = 4 Hz), 104.7 (q, C-5, <sup>3</sup>J = 4 Hz), 86.7 (t, C-5', <sup>1</sup>J = 142 Hz), 85.8 (t, C-4, <sup>1</sup>J = 131 Hz), 52.2 (q, 2'-OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 131 Hz), 50.7 (q, 5-OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J =

131 Hz). – IR (KBr): 3010, 2970, 2930, 2840, 1585, 1505, 1452, 1400, 1285, 1242, 1200, 1165, 1150, 1120, 975, 900, 840, 808, 680  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (234.3) Ber. C 30.76 H 4.30 N 23.91 S 27.37  
Gef. C 31.02 H 4.17 N 23.78 S 27.38

*1,5-Dimethoxy-2,4-dithiabicyclo[3.1.0]hexan (8)*

A. Zu einer gerührten Lösung von 1.5 g (10.0 mmol) **6**<sup>14</sup> in 10 ml trockenem Ether tropft man bei 0°C innerhalb von 5 min eine kalte Lösung von 0.84 g (20.0 mmol) **2a**<sup>7</sup> in 30 ml Ether. Nach 1.5 h läßt man auf 15°C erwärmen, rührt weitere 12 h und dampft bei 15°C i. Vak. ein. Das gelbe Öl wird an 80 g Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.20 mm) zunächst mit *n*-Hexan, dann mit  $\text{CCl}_4$ /*n*-Hexan (1:1) chromatographiert. 500 mg (28%) eines schwach gelben Öls. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.65 (d, 3- $\text{H}_a$ ,  $J_{ab}$  = –10.3 Hz), 3.58 (dd, 3- $\text{H}_b$ ,  $J_{ab}$  = –10.3,  $^5J_{bc}$  = 0.4 Hz), 3.53 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.07 (dd, 6- $\text{H}_c$ ,  $J_{cd}$  = –6.8,  $^5J_{bc}$  = 0.4 Hz), 2.02 (d, 6- $\text{H}_d$ ,  $J_{cd}$  = –6.8 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 85.1 (m, C-1, C-5), 57.2 (q,  $\text{OCH}_3$ ,  $^1J$  = 144 Hz), 43.1 (dd, C-6,  $^1J$  = 168.6; 157.4 Hz), 39.3 (dd, C-3,  $^1J$  = 156.7; 150 Hz). – IR (Film): 3000, 2940, 2830, 1445, 1405, 1285, 1200, 1160, 1100, 1060, 965, 925, 870, 855, 715, 690  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$  (178.2) Ber. C 40.42 H 5.65 S 35.97  
Gef. C 40.32 H 5.38 S 35.95 Molmasse 178 (MS)

B. Eine Lösung von 0.47 g (2.0 mmol) **7** in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  wird 5 d bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Eindampfen i. Vak. wird das zurückbleibende gelbe Öl wie unter A. chromatographiert. 80 mg (22%) eines gelben Öls mit gleichen spektroskopischen Daten wie unter A.

C. Vgl. auch bei **10**.

*(4S,5S und 4R,5R)-4,5-Dimethoxy-1,3-dithiolan-4,5-bis(thiocarbonsäure-O-methylester) (10)*: Zu einer gerührten Lösung von 1.5 g (10.0 mmol) **6**<sup>14</sup> in 15 ml trockenem Ether tropft man bei 10°C innerhalb von 5 min eine kalte Lösung von 0.42 g (10.0 mmol) **2a**<sup>7</sup> in 15 ml Ether. Nach 1 h wird bei 10°C i. Vak. eingedampft und das gelbe Öl an 80 g Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.20 mm) chromatographiert, mit *n*-Hexan sowie anschließend mit  $\text{CCl}_4$ /*n*-Hexan (1:1) chromatographiert. 40 mg (2%) eines schwach gelben Öls, identisch mit **8**.

Weitere Elution mit Ether/ $\text{CCl}_4$  (1:9) liefert ein gelbes Öl, das sich aus Ether/*n*-Pentan (1:3) umkristallisieren läßt. 300 mg (19%) zitronengelbe Kristalle von **10** vom Schmp. 130°C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.13 (s,  $\text{CSOCH}_3$ ), 3.83 (s,  $\text{CH}_2$ ), 3.41 (s,  $\text{OCH}_3$ ). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 209.7 (q, C=S,  $^3J$  = 5 Hz), 113.0 (m, C-4, -5), 59.8 (q,  $\text{CSOCH}_3$ ,  $^1J$  = 149 Hz), 52.8 (q,  $\text{OCH}_3$ ,  $^1J$  = 145 Hz), 28.7 (t,  $\text{CH}_2$ ,  $^1J$  = 155 Hz). – IR (KBr): 3000, 2970, 2940, 1445, 1255, 1205, 1180, 1150, 1090, 1030, 1005, 970, 928, 882, 808  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_4$  (314.4) Ber. C 34.38 H 4.49 S 40.79  
**10**: Gef. C 34.76 H 4.43 S 40.30 Molmasse 314 (MS)  
**11**: Gef. C 34.21 H 4.26 S 40.34 Molmasse 314 (MS)

*(4S,5R)-4,5-Dimethoxy-1,3-dithiolan-4,5-bis(thiocarbonsäure-O-methylester) (11)*: Wird die Kieselgelsäule des Reaktionsansatzes von **10** schließlich mit Ether/ $\text{CCl}_4$  (15:85) eluiert, so erhält man ein weiteres gelbes Öl, das aus  $\text{CHCl}_3$ /*n*-Hexan (1:4) 0.75 g (48%) gelbe Kristalle von **11** vom Schmp. 102–103°C liefert. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.08 (s,  $\text{CSOCH}_3$ ), 3.81 (q,  $\text{CH}_2$ , AB-System,  $J_{AB}$  = 10 Hz), 3.50 (s,  $\text{OCH}_3$ ). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 212.6 (q, C=S,  $^3J$  = 5 Hz), 111.1 (t, C-4, -5,  $^3J$  = 5 Hz), 60.3 (q,  $\text{CSOCH}_3$ ,  $^1J$  = 149 Hz), 55.6 (q,  $\text{OCH}_3$ ,  $^1J$  = 145 Hz), 28.2 (dd,  $\text{CH}_2$ ,  $^1J$  = 160; 151 Hz). – IR (KBr): 3000, 2950, 2930, 2830, 1440, 1265, 1245, 1200, 1186, 1148, 1095, 1065, 1040, 1010, 958, 935, 875, 855, 815, 705  $\text{cm}^{-1}$ .



(2R,4R,5S und 2S,4R,5S)-4,5-Dimethoxy-2-methyl-1,3-dithiolan-4,5-bis(thiocarbonsäure-O-methylester) (**12a** und **12b**): Zu einer gerührten Lösung von etwa 0.56 g (10.0 mmol) **2d**<sup>11</sup>) in 20 ml trockenem Ether werden bei 10 °C innerhalb von 5 min 1.5 g (10.0 mmol) **6**<sup>14</sup>) in 15 ml Ether getropft. Nach 1.5 stdg. Rühren bei Raumtemp. dampft man ohne Erhitzen i. Vak. ein und chromatographiert den öligen Rückstand an 120 g Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.20 mm) mit *n*-Hexan. Elution mit Ether/CCl<sub>4</sub> (5:95) liefert ein Öl, das aus Ether/*n*-Pentan (1:9) kristallisiert: 300 mg (19%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 95–96 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.58 (q, 2-H, *J* = 7 Hz), 4.11 (s, CSOCH<sub>3</sub>), 3.43 (s, OCH<sub>3</sub>), 1.61 (d, 2-CH<sub>3</sub>, *J* = 7 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Diastereomeres A: δ = 210.2 (q, C=S, <sup>3</sup>*J* = 5 Hz), 113.8 (q, C-4, -5, <sup>3</sup>*J* = 5 Hz), 59.5 (q, CSOCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 149 Hz), 52.7 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 145 Hz), 42.1 (dq, C-2, <sup>1</sup>*J* = 158 Hz, <sup>2</sup>*J* = 5 Hz), 21.5 (q, 2-CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 130 Hz). Diastereomeres B: δ = 209.3 (q, C=S, <sup>3</sup>*J* = 5 Hz), 114.4 (q, C-4, -5, <sup>3</sup>*J* = 5 Hz), 59.9 (q, CSOCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 149 Hz), 52.6 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 145 Hz), 42.1 (dq, C-2, <sup>1</sup>*J* = 158 Hz, <sup>2</sup>*J* = 5 Hz), 21.5 (q, 2-CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 130 Hz). – IR (KBr): 3000, 2940, 1450, 1260, 1110, 1090, 1020, 955, 925, 880, 790 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (328.5) Ber. C 36.56 H 4.91 S 39.04

**12a, b**: Gef. C 36.56 H 4.82 S 38.75 Molmasse 328 (MS)

**13**: Gef. C 36.79 H 4.75 S 38.66 Molmasse 328 (MS)

(2R,4R,5R und 2S,4S,5S)-4,5-Dimethoxy-2-methyl-1,3-dithiolan-4,5-bis(thiocarbonsäure-O-methylester) (**13**): Wird die Kieselgelsäule des Reaktionsansatzes von **12** mit Ether/CCl<sub>4</sub> (zunächst 5:95, dann 10:90) weiter eluiert, so erhält man ein zweites gelbes Öl, das aus Ether/*n*-Pentan (1:9) 520 mg (33%) gelborange Kristalle vom Schmp. 82–83 °C ergibt. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.6 (q, 2-H, *J* = 7 Hz), 4.03 (s, CSOCH<sub>3</sub>), 3.46 (s, OCH<sub>3</sub>), 1.6 (d, 2-CH<sub>3</sub>, *J* = 7 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 212.8 (q, C=S, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz), 112.2 (q, C-4, -5, <sup>3</sup>*J* = 5 Hz), 60.2 (q, CSOCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 149 Hz), 55.4 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 144 Hz), 40.9 (dq, C-2, <sup>1</sup>*J* = 160 Hz, <sup>2</sup>*J* = 4 Hz), 18.7 (q, 2-CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 131 Hz). – IR (KBr): 2990, 2960, 2930, 1450, 1280, 1270, 1250, 1190, 1170, 1140, 1095, 1075, 1035, 1010, 990, 960, 935 cm<sup>-1</sup>.

(2R,2'S)- sowie (2R,2'R und 2S,2'S)-2,2'-Dimethoxy-5,5',5'-tetramethyl-2,2'-bi-Δ<sup>3</sup>-1,3,4-thiadiazolin (**14** sowie **15**): Zu 1.5 g (10.0 mmol) **6**<sup>14</sup>) in 15 ml trockenem Ether tropft man unter Rühren bei etwa –25 °C 30 ml einer etherischen Lösung von etwa 1.4 g (20.0 mmol) **2b**<sup>9</sup>) innerhalb von 5 min. Nach 45 min läßt man auf –10 bis 0 °C erwärmen, hält 1 h bei dieser Temperatur und dampft ohne Erwärmen i. Vak. ein. Der farblose Rückstand wird aus Ether umkristallisiert: 2.6 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 93 °C (Zers.). Diastereomeres A: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.20 (s, OCH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 5-CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 143.5 (q, C-2, -2', <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz), 104.0 (h, C-5, -5', <sup>3</sup>*J* = 5.0 Hz), 51.0 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 144 Hz), 28.5 (q, 5-CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 130 Hz), 28.0 (q, 5-CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 130 Hz). Diastereomeres B: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.25 (s, OCH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 5-CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 142.4 (q, C-2, -2', <sup>3</sup>*J* = 5 Hz), 105.9 (h, C-5, -5', <sup>3</sup>*J* = 5 Hz), 51.8 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 144 Hz), 28.5 (q, 5-CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 130 Hz), 27.5 (q, 5-CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 130 Hz).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (290.4) Ber. C 41.36 H 6.25 N 19.29 S 22.08

Gef. C 41.58 H 6.06 N 19.30 S 21.53

2-Methoxy-3-methylthiocrotonsäure-O-methylester (**16**): 1.16 g (40.0 mmol) **14**, **15** werden in 25 ml CCl<sub>4</sub> 2.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Eindampfen i. Vak. wird der ölige Rückstand an 60 g Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.20 mm) chromatographiert. Zuerst wird mit *n*-Hexan, dann mit CCl<sub>4</sub>/*n*-Hexan (3:7, später 5:5) eluiert. 400 mg (66%) eines gelblichen Öls. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.13 (s, CSOCH<sub>3</sub>), 3.53 (s, OCH<sub>3</sub>), 1.93 (s, CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 208.7 (q, C=S, <sup>3</sup>*J* = 5 Hz), 149.1 (m, C-2), 129.5 (h, C-3, <sup>2</sup>*J* = 6 Hz), 58.5 (q, CSOCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 144 Hz), 57.8 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 149 Hz), 20.6 (qq, CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J* = 128,

$^3J = 5$  Hz), 19.8 (qq,  $\text{CH}_3$ ,  $^1J = 128$ ,  $^3J = 5$  Hz). – IR (Film): 1615, 1440, 1385, 1370, 1245, 1150, 1055, 1020  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  (160.2) Ber. C 52.47 H 7.54 S 20.00 Gef. C 51.81 H 7.45 S 20.72

*1,1,2,2-Tetraphenylethen* (17): Zu einer gerührten Lösung von 1.5 g (10.0 mmol) **6**<sup>14</sup> in 15 ml trockenem Petrolether (40–60 °C) tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 15 min 3.88 g (20.0 mmol) **2c**<sup>10</sup> in 50 ml Petrolether. Nach 72 h wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 180 g Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.20 mm) mit *n*-Hexan chromatographiert: 1.0 g farblose Kristalle vom Schmp. 224–225 °C (Lit.<sup>15</sup> Schmp. 222 °C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.06$  (s, arom. H). – IR (KBr): 3060, 3020, 1600, 1485, 1440, 1070, 1030, 910, 765, 745, 700  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}$  (332.4) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.42 H 6.16 Molmasse 332 (MS)

(*2S,2'R*)-2,2'-Dimethoxy-3,3,3',3'-tetraphenyl-2,2'-bithiiran (20): Wird die Kieselgelsäule des Reaktionsansatzes 17 weiter mit  $\text{CCl}_4/n$ -Hexan (10:90) eluiert, erhält man 0.25 g (5%) farblose Kristalle vom Schmp. 198 °C (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan (1:4)). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.5$ –7.0 (m, arom. H), 2.76 (s,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142.3$  (m, C-1(Phenyl),  $^3J = 6$  Hz), 140.2 (m, C-1(Phenyl),  $^3J = 6$  Hz), 129.4, 129.3, 127.6, 126.7, 126.5 (aromat. C), 91.6 (q, C-2, -2',  $^3J = 5$  Hz), 63.1 (m, C-3, -3'), 57.4 (q,  $\text{OCH}_3$ ,  $^1J = 146$  Hz). – IR (KBr): 3060, 3030, 3005, 2980, 2940, 1590, 1490, 1440, 1240, 1185, 1075, 1030, 1000, 990, 800, 765, 745, 700, 690, 675  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$  (482.7) Ber. C 74.65 H 5.43 S 13.29 Gef. C 74.00 H 5.27 S 13.12

#### 2-Methoxy-3,3-diphenyl-2-thiiranthiocarbonsäure-O-methylester (19)

A. Weitere Elution der Kieselgelsäule des Reaktionsansatzes 17 mit  $\text{CCl}_4/n$ -Hexan (15:85 bis 20:80) liefert ein gelbes Öl, das aus *n*-Hexan kristallisiert: 1.6 g (51%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 69–70 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.7$ –7.06 (m, arom. H), 3.67 (s,  $\text{CSOCH}_3$ ), 3.45 (s,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 211.4$  (q, C=S,  $^3J = 5.5$  Hz), 140.0, 139.3 (m, C-1(Phenyl)), 129.4, 128.7, 127.8, 127.6, 127.2 (aromat. C), 95.3 (q, C-2,  $^3J = 5.5$  Hz), 65.9 (m, C-3), 59.5 (q,  $\text{CSOCH}_3$ ,  $^1J = 148$  Hz), 57.8 (q,  $\text{OCH}_3$ ,  $^1J = 144$  Hz). – IR (KBr): 3060, 3030, 2940, 2840, 1600, 1490, 1440, 1260, 1150, 1065, 1020, 830, 780, 750, 700  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$  (316.4) Ber. C 64.53 H 5.10 S 20.27

Gef. C 64.31 H 5.10 S 20.01 Molmasse 316 (MS)

B. Aus 1.5 g (10.0 mmol) **6**<sup>14</sup> und 1.94 g (10.0 mmol) **2c**<sup>10</sup> erhält man analog 2.5 g (79%) **19**.

(*2R,2'R und 2S,2'S*)-2,2'-Dimethoxy-3,3,3',3'-tetraphenyl-2,2'-bithiiran (21): Weitere Elution der Kieselgelsäule des Reaktionsansatzes 17 mit  $\text{CCl}_4/n$ -Hexan (20:80) ergibt 0.8 g (17%) farblose Nadeln vom Schmp. 164–166 °C (aus *n*-Pentan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.78$ –7.43 (m, arom. H), 7.33–7.03 (m, arom. H), 2.48 (s,  $\text{OCH}_3$ ). ( $[\text{D}_8]$ Toluol + Eu(hfc)<sub>3</sub>):  $\delta = 2.419$  (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.415 (s,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.9$  (m, C-1(Phenyl),  $^3J = 7$  Hz), 139.9 (m, C-1(Phenyl),  $^3J = 7$  Hz), 129.8, 129.5, 127.9, 127.5, 127.0 (aromat. C), 91.8 (q, C-2, -2',  $^3J = 6$  Hz), 57.3 (q,  $\text{OCH}_3$ ,  $^1J = 144$  Hz), 55.8 (m, C-3, -3'). – IR (KBr): 3065, 3030, 2980, 2942, 2840, 1490, 1450, 1175, 1125, 1085, 885, 775, 700  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$  (482.6) Ber. C 74.65 H 5.43 S 13.29 Gef. C 74.38 H 5.53 S 13.25

Als letzte Fraktion wurde mit  $\text{CCl}_4/n$ -Hexan (40:60) 0.25 g *Benzophenon-azin* eluiert. Schmp. 166–167 °C (Lit.<sup>16</sup> 162 °C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.63$ –7.10 (m, arom. H). – IR (KBr): 3090, 3060, 3030, 1590, 1570, 1490, 1450, 1325, 960, 780, 770, 695  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (360.4) Ber. C 86.64 H 5.59 N 7.77

Gef. C 86.39 H 5.52 N 7.70 Molmasse 360 (MS)

**2-Methoxy-3-phenylthiozimtsäure-O-methylester (22):** Eine Lösung von 0.63 g (2.0 mmol) **19** in 20 ml  $\text{CCl}_4$  wird nach Zusatz von 0.8 g Kupferbronze 30 min unter Rückfluß erhitzt, filtriert und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Verreiben mit *n*-Pentan und liefert 0.55 g (99%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $93^\circ\text{C}$  aus  $\text{CCl}_4/n$ -Pentan (1:4). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.33 - 7.03$  (m, arom. H), 3.71 (s,  $\text{CSOCH}_3$ ), 3.61 (s,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 210.3$  (q, C=S,  $^3J = 5$  Hz), 150.5 (q, C-2,  $^3J = 6$  Hz), 140.1 (m, C-1(Phenyl)), 138.9 (m, C-1(Phenyl)), 130.0, 129.8, 129.7, 127.8, 127.6, 127.2 (aromat. C, C-3), 58.8 (q,  $\text{CSOCH}_3$ ,  $^1J = 146$  Hz), 57.9 (q,  $\text{OCH}_3$ ,  $^1J = 149$  Hz). – IR (KBr): 3070, 3000, 2930, 2840, 1495, 1445, 1330, 1275, 1245, 1210, 1155, 1105, 1040, 1030, 775, 755, 710,  $700\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  (284.3) Ber. C 71.80 H 5.67 S 11.28

Gef. C 71.96 H 5.64 S 11.01 Molmasse 284 (MS)

**2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadien (23):** Eine Lösung von 0.30 g (0.6 mmol) **21** in 15 ml  $\text{CCl}_4$  wird nach Zusatz von 0.7 g Kupferbronze 45 min unter Rückfluß erhitzt, filtriert und i. Vak. eingedampft. 0.26 g (100%) gelbliche Kristalle vom Schmp.  $138 - 139^\circ\text{C}$  (aus *n*-Pentan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.36 - 6.56$  (m, arom. H), 3.83 (s,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 146.6$  (q, C-2, -3,  $^3J = 5$  Hz), 140.6 (m, C-1(Phenyl)), 140.4 (m, C-1(Phenyl)), 130.1, 129.6, 128.4, 127.7, 127.3, 126.8, 126.6, 126.2 (aromat. C, C-1 und C-4), 56.6 (q,  $\text{OCH}_3$ ,  $^1J = 144$  Hz). – IR (KBr): 3060, 2940, 2840, 1605, 1495, 1445, 1250, 1100, 1050, 1030, 1010, 760,  $695\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (418.5) Ber. C 86.09 H 6.26 Gef. C 85.92 H 6.11 Molmasse 418 (MS)

- 1) XXVIII. Mitteil.: K. Hartke, J. Quante und Th. Kämpchen, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1482.
- 2) K. Hartke, G. Henssen und Th. Kissel, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1665.
- 3) <sup>3a)</sup> A. Schönberg, B. König und E. Singer, Chem. Ber. **100**, 767 (1967). – <sup>3b)</sup> A. Schönberg, E. Frese, W. Knöfel und K. Praefcke, Chem. Ber. **103**, 938 (1970).
- 4) Sammelreferate: <sup>4a)</sup> A. Ohno in Organic Chemistry of Sulfur, Hrsg. S. Oae, S. 214, Plenum Press, New York und London 1977. – <sup>4b)</sup> E. Block, Reactions of Organosulfur Compounds, S. 279, Academic Press, New York, San Francisco und London 1978. – <sup>4c)</sup> D. S. Wulfman, G. Linstrumelle und C. F. Cooper in S. Patai, The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, Teil 2, S. 868, John Wiley & Sons, New York 1978.
- 5) <sup>5a)</sup> I. Kalwinski, L. Xingya, J. Gottstein und R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7032 (1981). – <sup>5b)</sup> I. Kalwinski und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. **1981**, 3941.
- 6) Vgl. hierzu auch A. Schönberg und L. von Vargha, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 178 (1930).
- 7) F. Arndt in Org. Synth., Coll. Vol. II, 165 (1943).
- 8) K. Hartke, Th. Kissel, J. Quante und R. Matusch, Chem. Ber. **113**, 1898 (1980).
- 9) S. D. Andrews, A. C. Day, P. Raymond und M. C. Whiting in Org. Synth., Vol. **50**, 27 (1970).
- 10) L. I. Smith und K. L. Howard in Org. Synth., Coll. Vol. III, 351 (1955).
- 11) Diazoethan und 1-Diazopropan wurden wie Diazomethan hergestellt, vgl. Lit. <sup>6)</sup>.
- 12) Organikum, 5. Aufl., S. 531, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.
- 13) E. B. Womack und A. B. Nelson in Org. Synth., Coll. Vol. III, 392 (1955).
- 14) K. Hartke und H. Hoppe, Chem. Ber. **107**, 3121 (1974).
- 15) H. Staudinger und J. Siegwart, Helv. Chim. Acta **3**, 833 (1920).
- 16) Th. Curtius und K. Thun, J. Prakt. Chem. **44** (2), 187 (1891).

[23/82]