

Synthese und physikalische Eigenschaften neuer 1,3-Dithiolylium-4-methanide und 1,3-Thiazolium- 5-methanide

Hans Gotthardt* und Manfred Oppermann

Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 18. Dezember 1985

Die Synthese und physikalischen Eigenschaften der neuen Titelverbindungen vom Typ 9 aus Carbonsäure-Derivaten 3 und CH-aciden Verbindungen 4 werden beschrieben.

Synthesis and Physical Properties of Novel 1,3-Dithiolylium-4-methanides and 1,3-Thiazolium-5-methanides

The synthesis and physical properties of the novel title compounds of type 9 from carboxylic acid derivatives 3 and CH acidic compounds 4 are described.

Das rasch zunehmende Interesse an der Chemie und dem synthetischen Potential der mesoionischen Heteroarene ist in jüngsten Sammelreferaten dokumentiert¹⁾. Während 1,3-Dithiolylium-4-olate²⁾, -thiolate^{3,4)} und 1,3-Thiazolium-5-olate^{1,5–9)} leicht zugängliche Verbindungen sind, wurden die entsprechenden 4-Methanide unseres Wissens noch nicht beschrieben. Unter den mesoionischen Heteroarenen mit zwei Heteroatomen im Fünfring sind lediglich zwei bicyclische Vertreter vom 1-Methyl-3-nitroimidazo[1,2-*a*]pyridinium-2-methanid-Typ bekannt¹⁰⁾.

Wir berichten über eine bequeme Synthese sowie über die physikalischen Eigenschaften der neuen Titelverbindungen vom Typ 9.

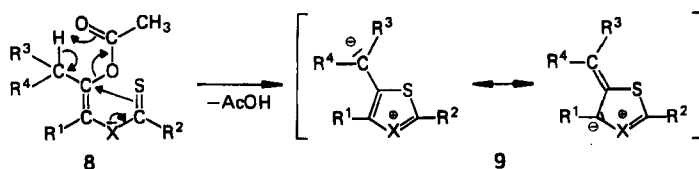
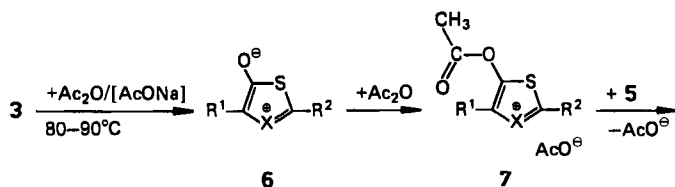
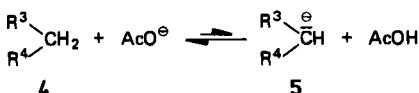
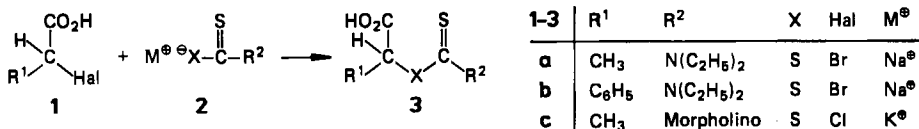
1. Darstellung der Carbonsäure-Derivate 3

Die Carbonsäure-Derivate vom Typ 3 dienen als Vorstufen für die Synthese der neuen mesoionischen Verbindungen 9. Die Darstellung von DL-2-[(Diethylamino)thioxomethylthio]propionsäure (3a) gelingt in 91proz. Ausbeute durch Umsetzung von DL-2-Brompropionsäure (1a) mit Natriumdiethylthiocarbamat (2a) analog Lit.¹¹⁾.

Durch entsprechende Reaktion von DL-Bromphenyllessigsäure (1b) mit 2a ist der Carbonsäure-Abkömmling 3b (77%) bequem zugänglich, während 3c (71%) aus DL-2-Chlorpropionsäure (1c) und Kalium-1-morpholincarbodithioat (2c) erhältlich ist. Als Besonderheit bieten die Carbonsäure-Derivate 3 im IR-Spektrum eine aufgespaltene Carbonylvalenzschwingung bei 1750–1725 und 1718–1695 cm^{-1} .

2. Synthese der 1,3-Dithiolylium-4- und 1,3-Thiazolium-5-methanide 9

Erwärmt man **3a** und Barbitursäure (**4a**) im 1:1-Molverhältnis in Acetanhydrid in Gegenwart einer katalytischen Menge Natriumacetat 2–3 Stunden auf 90 °C, so liefert die Fällung mit Ether in 95proz. Ausbeute **9a** als hellgelbe Kristalle mit Zers.-P. 346–348 °C.



Weitere R-Schlüssel
siehe Tab. 1

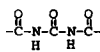
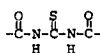
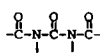
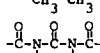
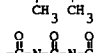
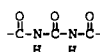
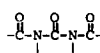
Die Konstitution von **9a** ist mit Elementaranalyse und spektroskopischen Daten in Einklang. So bietet das IR-Spektrum beispielsweise NH-Valenzschwingungen bei 3135 und 3063 sowie die Amid-I- und -II-Bande bei 1695 bzw. 1575 cm⁻¹.

Analog setzen sich die Carbonsäure-Derivate **3a–c** mit den CH-aciden Verbindungen 2-Thiobarbitursäure (**4b**), 1,3-Dimethylbarbitursäure (**4c**), Malononitril (**4d**) und Cyanessigsäure-methylester (**4e**) zu den neuen 1,3-Dithiolylium-4-methaniden **9b–g** der Tab. 1 um, deren Betain-Charakter sich ebenfalls in den hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten dokumentiert. Bei der Elektronenstoßanregung im Massenspektrometer zeigen **9c, e, g** neben den korrekten Molekülpeaks noch Schlüsselfragment-Ionen bei *m/z* = 116 ((C₂H₅)₂NCS⁺), 88 (C₂H₅NHCS⁺) und 60 (H₂NCS⁺), was für eine Abspaltung von R²CS spricht. Das gleiche Fragment-Ion R²CS⁺ bietet auch **9f** bei *m/z* = 130 (C₅H₈NOS⁺).

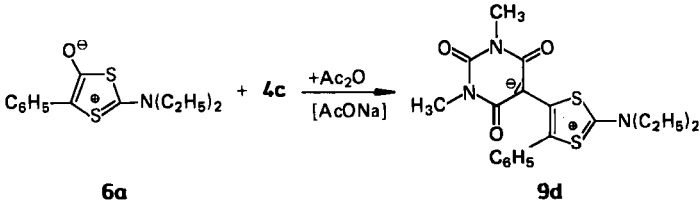
Die Bildung dieses neuen mesoionischen Heteroaren-Systems vom Typ **9a–g** erklären wir folgendermaßen: Durch Anhydrocyclisierung der Carbonsäure-De-

ivate **3a–c** mit Acetanhydrid entstehen intermediär mesoionische Dithiolone **6**, die am Sauerstoff unter Salzbildung zu **7** acetyliert werden. Nucleophiler Angriff der im Gleichgewicht mit den CH-aciden Verbindungen **4** stehenden Carbanionen **5** in 4-Stellung von **7** führen zu ringoffenen ungesättigten Estern **8**, die im Sinne einer Etherpyrolyse Essigsäure abspalten und Elektrocyclisierung zu den Methaniden **9** erleiden.

Tab. 1. 1,3-Dithiolium-4-methanide und 1,3-Thiazolium-5-methanide **9** aus **3** und **4** bzw. **6a** und **4c**

Edukte	Produkt	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Ausb. [%]	
<u>3a</u>	<u>4a</u>	<u>a</u>	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂		S	95	
<u>3a</u>	<u>4b</u>	<u>b</u>	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂		S	99	
<u>3a</u>	<u>4c</u>	<u>c</u>	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂		S	65	
<u>3b</u>	<u>4c</u>	<u>d</u>	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂		S	34	
<u>6a</u>	<u>4c</u>	<u>d</u>	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂		S	53	
<u>3a</u>	<u>4d</u>	<u>e</u>	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CN	CN	S	18
<u>3c</u>	<u>4d</u>	<u>f</u>	CH ₃	Morpholino	CN	CN	S	49
<u>3a</u>	<u>4e</u>	<u>g</u>	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	CO ₂ CH ₃	CN	S	12
<u>3d</u>	<u>4a</u>	<u>h</u>	H	SCH ₃		NCH ₃	87	
<u>3d</u>	<u>4c</u>	<u>i</u>	H	SCH ₃		NCH ₃	19	
<u>3d</u>	<u>4d</u>	<u>j</u>	H	SCH ₃	CN	CN	NCH ₃	24

Daß die mesoionischen 1,3-Dithiolone **6** tatsächlich als Zwischenstufen bei der **9**-Bildung fungieren, belegt die erfolgreiche Umsetzung von **6a** – erhältlich in 49proz. Ausbeute durch Behandlung von **3b** mit Acetanhydrid/Triethylamin analog Lit.¹¹⁾ – mit 1,3-Dimethylbarbitursäure (**4c**) zu **9d**. Dabei reagiert **6a** mit **4c** in Acetanhydrid in Gegenwart von 5.07 Molprozent Natriumacetat in 53proz. Ausbeute zu **9d**, während unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Natriumacetat-Zusatz, nur 17% **9d** gebildet werden. Dieser Parallelversuch spricht gleichzeitig für den katalytischen Effekt der Acetat-Ionen bei der **9**-Bildung.



Bemerkenswert ist der Reaktivitätsunterschied zwischen den 1,3-Dithiolylium-4-*olaten* **6** und den 1,3-Dithiolylium-4-*thiolaten* gegenüber CH-aciden Verbindungen. Wie jüngst berichtet, erfolgt bei den 1,3-Dithiolylium-4-thiolaten mit CH-aciden Verbindungen eine nucleophile Substitution in 2-Stellung unter Bildung von 1,4-Dithiafulven-Derivaten³⁾, während bei der hier vorgestellten **9**-Bildung der nucleophile Angriff offensichtlich in der 4-Position von **6** bevorzugt ist.

Auch das neue mesoionische System vom 1,3-Thiazolium-5-methanid-Typ **9h** ist in einer Eintopfreaktion bequem zugänglich, wenn man *N*-[(Methylthio)thiocarbonyl]sarcosin¹²⁾ (**3d**) mit **4a** in Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat erwärmt. Das ebenfalls hochschmelzende und in 87proz. Ausbeute anfallende hellgelbe **9h** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum das Thiazol-4-H-Singulett nach $\delta = 8.64$ tieffeldverschoben, und im IR-Spektrum erscheinen die C=O-Valenzschwingungen bei 1688 und 1612 cm^{-1} .

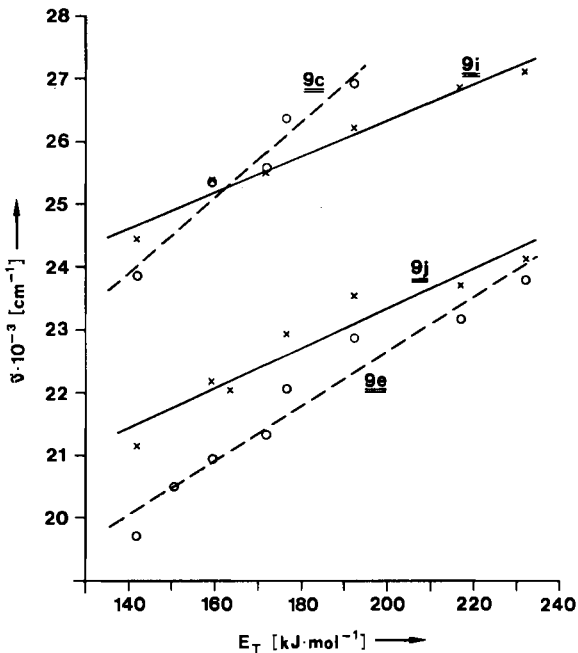


Abb. 1. Abhängigkeit der Wellenzahl des längstwelligen Elektronenübergangs in **9c, e, i, j** von den Solvensparametern E_T

In gleicher Weise setzt sich **3d** mit den CH-aciden Verbindungen **4c** und **4d** zu **9i** bzw. **j** der Tab. 1 um. Interessanterweise bietet das Dicyanmethanid **9j** im IR-Spektrum drei Nitrilbanden bei 2181, 2154 und 2138 cm^{-1} , und die C=C-Valenzschwingung bei 1552 cm^{-1} liegt ebenfalls bei sehr niedriger Wellenzahl.

3. UV-VIS-Spektren von **9**

Wie bei den 1,3-Dithiolylium-4-olaten¹³⁾ und 1,3-Oxathiolylium-4-olaten¹⁴⁾ beobachtet man auch bei den mesoionischen Verbindungen vom Typ **9** das Phänomen der negativen Solvatochromie. So zeigt der längstwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang im UV-Spektrum von **9** in Lösungsmitteln fallender Polarität eine beachtliche bathochrome Verschiebung als Ergebnis einer größeren energetischen Stabilisierung des hochpolaren Grundzustands gegenüber dem weniger polaren elektronischen Anregungszustand. Im Falle von **9c** beträgt beispielsweise beim Wechsel vom Lösungsmittel Ethanol zum weniger polaren Toluol die bathochrome Verschiebung $\Delta\lambda = 79 \text{ nm}$.

Legt man als empirisches Maß für die Solvenspolarität die E_T -Parameter¹⁵⁾ zu Grunde, so erhält man im Wellenzahl/ E_T -Diagramm für **9c, e, i, j** folgende lineare Regressionen (Abb. 1): $\tilde{\nu}(\mathbf{9c}) = 59.66 \cdot E_T + 15549$, $\tilde{\nu}(\mathbf{9e}) = 43.25 \cdot E_T + 13992$, $\tilde{\nu}(\mathbf{9i}) = 28.41 \cdot E_T + 20628$ und $\tilde{\nu}(\mathbf{9j}) = 31.47 \cdot E_T + 17030 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ mit den Korrelationskoeffizienten $r = 0.99-0.96$. Diese beachtliche negative Solvatochromie ist in Einklang mit dem Betain-Charakter der mesoionischen Verbindungen **9**.

4. ^{13}C -NMR-Spektren von **9**

Die stark entschirmten Kerne in 2-Stellung der 1,3-Dithiolylium-4-methanide **9c-e, g** bieten im ^{13}C -NMR-Spektrum Tieffeldresonanzen bei $\delta = 185.96-181.44$, während die C-5-Atome im Bereich 132.91–106.81 erscheinen (Tab. 2).

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der Methanid- und Fünfring-C-Atome einiger 1,3-Dithiolylium-4-methanide **9** in CDCl_3

9	Methanid-C Gef. (Ber.) ^{d)}	C-2	δ [ppm] ^{a)} C-4	C-5 ^{b)}	δ ^{c)} C-2,4,5
c	81.38 (85.7) ^{e)}	185.96	133.99	125.62	148.52
d	82.64 (85.7) ^{e)}	185.74	133.97	132.91	150.67
e	24.88 (22.1)	181.44	133.67	106.81	140.64
g	53.94 (53.9)	184.66	135.66	107.91	142.74

^{a)} $\delta = 0.00$ für Tetramethylsilan. — ^{b)} Die Numerierung der C-Atome entspricht dem Fünfring. — ^{c)} δ -Mittelwerte aus C-2, C-4, C-5. — ^{d)} Berechnet für $\text{R}^3\text{R}^4\text{C}^\ominus-\text{CH}=\text{CH}_2$ aus Substituenteninkrementen. — ^{e)} Berechnet für $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CO}_2\text{CH}_3$.

Wie ein Blick auf Tab. 2 lehrt, ist die sehr unterschiedliche Resonanzlage der Methanid-C-Atome bemerkenswert. So liegt die Dicyanmethanid-C-Resonanz von **9e** mit $\delta = 24.88$ bei sehr hoher magnetischer Feldstärke — ein Effekt, der nicht nur auf eine hohe negative Partialladung an diesem C-Atom zurückzuführen ist, sondern auch auf das Konto der Anisotropie der beiden sp-hybridisierten Nitril-Kohlenstoffe geht. Die beobachteten ^{13}C -

chemischen Verschiebungen der Methanid-Kohlenstoffe von **9c**–**e**, **g** stimmen auch recht gut mit denen aus Substituenteninkrementen¹⁶⁾ (Standard: $\delta_{\text{CH}_3^\ominus} = 30.0$, CN: -16.1 , CO_2CH_3 : 15.7, Vinyl: 24.3) für das Modell $\text{R}^3\text{R}^4\text{C}^\ominus\text{-CH=CH}_2$ berechneten Werten überein (Tab. 2).

Die in der letzten Spalte der Tab. 2 aufgeführten durchschnittlichen chemischen Verschiebungen der Fünfring-C-Atome $\delta_{\text{C-2,4,5}}$ gestatten einen Vergleich der Ladungsdichten in den 1,3-Dithiolylium-Systemen **9c**–**e**, **g**. Je kleiner nämlich die $\delta_{\text{C-2,4,5}}$ -Werte sind, desto größer ist der Anteil der nicht-exocyclisch stabilisierten negativen Ladung¹⁶⁾; $\delta_{\text{C-2,4,5}}$ ist somit ein Maß für die Ladungsdichte im Fünfring. Nach Tab. 2 zeigt das Dicyanmethanid **9e** erwartungsgemäß den kleinsten $\delta_{\text{C-2,4,5}}$ -Wert, während beim Ersatz einer Nitrilgruppe durch die Carbonesterfunktion – also beim Übergang von **9e** zu **9g** – dieser Wert zunimmt. Dies stimmt mit der früher abgeleiteten Elektronenakzeptorfähigkeit überein, die für Nitrilgruppen kleiner ist als für Carbonesterfunktionen¹⁶⁾.

Zur Abschätzung der Ladungsdichte-Verteilung des Dicyanmethanids **9e** ist ein Vergleich mit den ¹³C-NMR-Daten eines C₃-Pseudookohlenstoff-Dianions mit drei Dicyanmethylenfunktionen, bei dem die Resonanz der exocyclischen Methylenkohlenstoffe bei $\delta = 24.0$ liegt¹⁷⁾, dienlich. Da die Dicyanmethanid-C-Resonanz in **9e** einen ähnlichen Wert aufweist, kann man in erster Näherung ableiten, daß etwa 2/3 der negativen Ladung in **9e** exocyclisch durch die Dicyanmethylenfunktion stabilisiert wird.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir bestens für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Weiterhin sei Herrn Dr. D. Müller und Frau J. Schäfer, Ruhr-Universität Bochum, für die Massenspektrenbestimmungen gedankt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 1420. – UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 550. – ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz). Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Spektren bei 90 MHz registriert. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian FT 80A, $\delta = 0.00$ für Tetramethylsilan. – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311A. – Schmelzpunkte: Modell Gallenkamp (Metallblock), unkorrigiert.

DL-2-[(Diethylamino)thioxomethylthio]propionsäure (**3a**): Analog Lit.¹¹⁾ erhält man aus 198.9 g (1.30 mol) DL-2-Brompropionsäure (**1a**), 292.9 g (1.30 mol) Natriumdiethyldithiocarbamat-Trihydrat (**2a**) und 68.9 g (0.65 mol) Natriumcarbonat 261.8 g (91%) farblose Kristalle mit Schmp. 101–102 °C (aus Dichlormethan/*n*-Pentan). – IR (KBr): 3680–2300 (OH), 1725, 1708 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (t, $J = 6.7$ Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.62 (d, $J = 7.5$ Hz; 3H, CH₃CH), 3.76 und 4.02 (2 q, br., $J = 6.7$ Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 4.80 (q, $J = 7.5$ Hz; 1H, CH₃CH), 11.30 (s; 1H, CO₂H).

C₈H₁₅NO₂S₂ (221.4) Ber. C 43.41 H 6.83 N 6.33 Gef. C 43.46 H 6.84 N 6.20

DL-[(Diethylamino)thioxomethylthio]phenyllessigsäure (**3b**): 21.5 g (0.10 mol) DL-Bromphenyllessigsäure (**1b**), 22.5 g (0.10 mol) **2a** und 5.30 g (0.050 mol) Natriumcarbonat liefern nach Lit.¹¹⁾ 21.9 g (77%) farblose Kristalle mit Schmp. 133–134 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3600–2800 (OH), 1737 und 1695 (C=O), 1596 und 1580 cm^{-1} (C=C).

C₁₃H₁₇NO₂S₂ (283.4) Ber. C 55.09 H 6.05 N 4.94 Gef. C 55.32 H 6.07 N 4.52

DL-2-(Morpholinthioxomethylthio)propionsäure (**3c**): 108.5 g (1.00 mol) DL-2-Chlorpropionsäure (**1c**), 181.2 g (0.90 mol) Kalium-1-morpholin-carbodithioat (**2c**) und 47.7 g (0.45 mol) Natriumcarbonat ergeben nach Lit.¹¹⁾ nach Aufarbeitung über die Dichlormethan-Phase 149.6 g (71%) farblose Nadeln mit Schmp. 115–116 °C (aus Methanol/Wasser). –

IR (KBr): 3640–2400 (OH), 1750 und 1718 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 1.63$ (d, $J = 7.4$ Hz; 3H, CHCH_3), 3.63–3.93 (m; 4H, 2 CH_2), 3.93–4.42 (m; 4H, 2 CH_2), 4.80 (q, $J = 7.4$ Hz; 1H, CHCH_3), 10.07 (s; 1H, CO_2H). — MS: $m/z = 235$ (29%, M^+), 163 (35, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NOS}_2^+$), 162 (53), 130 (74, $\text{C}_5\text{H}_8\text{NOS}^+$), 86 (100, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}^+$).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}_2$ (235.3) Ber. C 40.83 H 5.57 N 5.95 Gef. C 40.88 H 5.56 N 5.88

2-(Diethylamino)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**6a**): Analog Lit.¹¹⁾ setzt man 6.00 g (21.2 mmol) **3b** mit 10.0 ml Acetanhydrid und 10.0 ml Triethylamin zu 2.76 g (49%) orangefarbenen Nadeln mit Zers.-P. 111–112°C (aus absol. Toluol) um. — IR (KBr): 1618 und 1583 cm^{-1} (C=O); intensive Banden bei 1515, 1495, 1486, 1461, 1440 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NOS}_2$ (265.4) Ber. C 58.83 H 5.70 N 5.28 Gef. C 59.11 H 5.84 N 5.01
Molekülmasse Ber. 265.0595 Gef. 265.0599 (MS)

Allgemeine Arbeitsweise für die Darstellung von **9a–j**: Je 20.0 mmol **3** und **4** werden mit 1.0 mmol wasserfreiem Natriumacetat in 20.0 ml Acetanhydrid 2–3 h auf 90°C (Bad) erwärmt. Anschließend wird bei Raumtemp. mit 80 ml Ether verdünnt und der entstandene Niederschlag abgesaugt, gut mit Ether gewaschen und i. Vak. über Phosphor(V)-oxid/Kaliumhydroxid getrocknet.

5-[2-(Diethylamino)-5-methyl-1,3-dithiol-4-yl]io]hexahydro-2,4,6-trioxo-5-pyrimidin (**9a**): Aus 4.42 g **3a** und 2.56 g Barbitursäure (**4a**) erhält man nach Lösen in Essigsäure (Klärung mit Aktivkohle) und Fällern mit Ether 5.94 g (95%) feine, hellgelbe Kristalle mit Zers.-P. 346–348°C. — IR (KBr): 3135, 3063 (NH), 1695 (Amid I), 1575 cm^{-1} (Amid II). — UV (Dimethylformamid): λ_{max} (lg ϵ) = 288.5 (4.24), 378 nm (3.44). (Eisessig): λ_{max} (lg ϵ) = 258 (4.52), 317 nm (4.02). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 60 MHz): $\delta = 1.54$ (t, $J = 6.7$ Hz; 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.38 (s; 3H, CH_3), 3.87 (q, $J = 6.7$ Hz; 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$ (313.4) Ber. C 45.99 H 4.82 N 13.41 Gef. C 45.62 H 4.86 N 13.53

5-[2-(Diethylamino)-5-methyl-1,3-dithiol-4-yl]io]hexahydro-4,6-dioxo-2-thioxo-5-pyrimidin (**9b**): 4.42 g **3a** und 2.88 g 2-Thiobarbitursäure (**4b**) ergeben nach Lösen in Eisessig/Trifluoressigsäure (10:1) und Versetzen mit Ether 6.55 g (99%) hellbeige Kristalle mit Zers.-P. 340–341°C. — IR (KBr): 3080 (NH), 1578 (Amid I), 1531 cm^{-1} (Amid II). — UV (Dimethylformamid): λ_{max} (lg ϵ) = 307 (4.41), 370 nm (sh, 3.54). (Eisessig): λ_{max} (lg ϵ) = 296 nm (4.54). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 60 MHz): $\delta = 1.53$ (t, $J = 6.7$ Hz; 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.39 (s; 3H, CH_3), 3.87 (q, $J = 6.7$ Hz; 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$ (329.5) Ber. C 43.75 H 4.59 N 12.76 Gef. C 43.43 H 4.80 N 12.13
Molekülmasse Ber. 329.0326 Gef. 329.0328 (MS)

5-[2-(Diethylamino)-5-methyl-1,3-dithiol-4-yl]io]hexahydro-1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-5-pyrimidin (**9c**): 4.42 g **3a** und 3.12 g 1,3-Dimethylbarbitursäure (**4c**) liefern 4.47 g (65%) gelbe Nadeln mit Schmp. 226–227°C (aus Dichlormethan/Ether). — IR (KBr): 1681 (Amid I), 1610, 1587 cm^{-1} (C=O). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 257 (4.20), 287 (4.33), 372 nm (3.58). (Toluol): λ_{max} 419 nm. (Essigsäure-ethylester): λ_{max} 395 nm. (Dichlormethan): λ_{max} = 391 nm. (Aceton): λ_{max} = 379 nm. (Ethanol): λ_{max} = 340 nm, sh. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$ (t, $J = 7.20$ Hz; 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.29 (s; 3H, CH_3), 3.36 (s; 6H, 2 NCH_3), 3.74 (q, $J = 7.20$ Hz; 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.89$ (qt, $^1J_{\text{CH}} = 129.1$ Hz; 2C, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 16.31 (q, $^1J_{\text{CH}} = 131.9$ Hz; 1C, CH_3), 27.58 (q, $^1J_{\text{CH}} = 140.4$ Hz; 2C, 2 NCH_3), 52.12 (tq, $^1J_{\text{CH}} = 140.4$, $^2J_{\text{CH}} = 3.5$ Hz; 2C, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 81.38 (s; 1C, C-5), 125.62 (q, $^2J_{\text{CH}} = 7.1$ Hz; 1C, C-5'), 133.99 (q, $^3J_{\text{CH}} = 5.8$ Hz; 1C, C-4'), 153.07 (m; 1C,

C=O), 162.04 (m; 2C, 2 C=O), 185.96 (m; 1C, C-2'). — MS: $m/z = 341$ (24%, M⁺), 116 (100, (C₂H₃)₂NCS⁺), 88 (65, C₂H₅NHCS⁺), 60 (29, H₂NCS⁺).

C₁₄H₁₉N₃O₃S₂ (341.5) Ber. C 49.24 H 5.61 N 12.31 S 18.78

Gef. C 49.19 H 5.59 N 12.31 S 18.81

Molekülmasse Ber. 341.0868 Gef. 341.0871 (MS)

5-[2-(Diethylamino)-5-phenyl-1,3-dithiol-4-yl]io]hexahydro-1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-5-pyrimidinid (9d)

a) 5.67 g **3b** und 3.12 g **4c** erbringen 2.71 g (34%) feine, gelbe Nadeln mit Zers.-P. 289–290°C (aus Dichlormethan/Ether).

b) Erwärmen (2.5 h) von 0.398 g (1.50 mmol) **6a**, 0.234 g (1.50 mmol) **4c**, 6.2 mg (0.076 mmol) Natriumacetat und 1.50 ml Acetanhydrid auf 90°C (Bad) liefert 0.322 g (53%) gelbe Kristalle mit Roh-Schmp. 283–285°C (Zers.), die mit obigem Produkt übereinstimmen (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

c) Ein analoger Versuch wie unter b) beschrieben, jedoch ohne Natriumacetat-Zusatz, erbringt unter gleichen Reaktionsbedingungen nur 0.104 g (17%) gelbe Kristalle mit Roh-Schmp. 283–285°C (Zers.), die gleichfalls mit obigen Verbindungen übereinstimmen (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). — IR (KBr): 1683 (Amid I), 1622, 1588 cm⁻¹ (C=O). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 230 (4.33), 250 (sh, 3.98), 280 (sh, 3.80), 362 nm (3.87). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.43$ (t, $J = 7.2$ Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 3.24 (s; 6H, 2 NCH₃), 3.74 (q, $J = 7.2$ Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 7.20–7.51 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 10.98$ (qt, ¹J_{CH} = 129.2, ²J_{CH} = 3.0 Hz; 2C, N(CH₂CH₃)₂), 27.63 (q, ¹J_{CH} = 140.6 Hz; 2C, 2 NCH₃), 52.10 (tq, ¹J_{CH} = 141.1, ²J_{CH} = 4.0 Hz; 2C, N(CH₂CH₃)₂), 82.64 (s; 1C, C-5), 127.56 (m; 2C, Aromaten-C), 128.22 (m; 1C, s-C), 128.71 (m; 3C, Aromaten-C), 132.91 (m; 1C, C-5'), 133.97 (s; 1C, C-4'), 153.05 (m; 1C, C=O), 161.79 (m; 2C, 2 C=O), 185.74 (m; 1C, C-2').

C₁₉H₂₁N₃O₃S₂ (403.5) Ber. C 56.55 H 5.25 N 10.41 Gef. C 56.57 H 5.39 N 10.49

Molekülmasse Ber. 403.1024 Gef. 403.1026 (MS)

2-(Diethylamino)-5-methyl-1,3-dithiolylium-4-dicyanmethanid (9e): 4.43 g **3a** und 1.32 g Malononitril (**4d**) (1 h, 80°C) liefern 0.911 g (18%) gelbe Nadeln mit Zers.-P. 164–165°C (aus Dichlormethan/Ether). — IR (KBr): 2170, 2143 und 2122 (C≡N), 1586 (C=C); intensive Banden bei 1538, 1290 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 217 (4.28), 290 (4.26), 437 nm (3.51). (Methanol): $\lambda_{\max} = 421$ nm. (Ethanol): $\lambda_{\max} = 432$ nm. (Aceton): $\lambda_{\max} = 453$ nm. (Dichlormethan): $\lambda_{\max} = 469$ nm. (Essigsäure-ethylester): $\lambda_{\max} = 478$ nm. (1,4-Dioxan): $\lambda_{\max} = 488$ nm. (Toluol): $\lambda_{\max} = 508$ nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.44$ (t, $J = 7.2$ Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.31 (s; 3H, CH₃), 3.74 (q, $J = 7.2$ Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 10.30$ (q, ¹J_{CH} = 129.1 Hz; 2C, N(CH₂CH₃)₂), 12.99 (q, ¹J_{CH} = 131.4 Hz; 1C, CH₃), 24.88 (s; 1C, C(CN)₂), 52.06 (tq, ¹J_{CH} = 140.8 Hz; 2C, N(CH₂CH₃)₂), 106.81 (q, ²J_{CH} = 7.0 Hz; 1C, C-5), 123.44 (s; 2C, C(CN)₂), 133.67 (q, ³J_{CH} = 5.6 Hz; 1C, C-4), 181.44 (m; 1C, C-2). — MS: $m/z = 251$ (45%, M⁺), 236 (2, M⁺ - CH₃), 116 (41, (C₂H₃)₂NCS⁺), 88 (40, C₂H₅NHCS⁺), 76 (100, C₂(CN)₂⁺), 72 (21, N(C₂H₃)₂⁺), 60 (38, H₂NCS⁺), 58 (44).

C₁₁H₁₃N₃S₂ (251.4) Ber. C 52.56 H 5.21 N 16.72 S 25.51

Gef. C 52.46 H 5.27 N 16.61 S 25.65

Molekülmasse Ber. 251.0551 Gef. 251.0560 (MS)

5-Methyl-2-morpholino-1,3-dithiolylium-4-dicyanmethanid (9f): 4.71 g **3c** und 1.32 g **4d** (1 h, 70°C) ergeben 2.59 g (49%) orangefarbene, feine Kristalle mit Zers.-P. 246–247°C (aus Dichlormethan/Ether). — IR (KBr): 2169, 2149 und 2122 (C≡N), 1588 cm⁻¹ (C=C); intensive Banden bei 1522, 1113 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 220 (4.34), 293

(4.35), 451 nm (3.59). — MS: $m/z = 265$ (63%, M^+), 130 (56, $C_5H_8NOS^+$), 86 (100, $C_4H_8NO^+$), 76 (77, $C_2(CN)_2^+$?), 57 (24), 44 (72).

$C_{11}H_{11}N_3OS_2$ (265.4) Ber. C 49.79 H 4.18 N 15.84 Gef. C 49.77 H 4.17 N 15.88
Molekülmasse Ber. 265.0344 Gef. 265.0338 (MS)

2-(Diethylamino)-5-methyl-1,3-dithiolylium-4-cyan(methoxycarbonyl)methanid (**9g**): Aus 4.43 g **3a** und 1.98 g Cyanessigsäure-methylester (**4e**) (2 h, 80°C) erhält man 0.693 g (12%) gelbe Nadeln mit Schmp. 205–206°C (aus Dichlormethan/Ether). — IR (KBr): 2178 sh und 2163 ($C\equiv N$), 1620 ($C=O$), 1565 ($C=C$); intensive Banden bei 1330, 1124 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 224 (4.12), 244 (4.11), 300 (4.29), 424 nm (3.63). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.41$ (t, $J = 7.2$ Hz; 6H, $N(CH_2CH_3)_2$), 2.43 (s; 3H, CH_3), 3.70 (s; 3H, OCH_3), 3.76 (q, $J = 7.2$ Hz; 4H, $N(CH_2CH_3)_2$). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 11.06$ (qt, $^1J_{CH} = 128.9$, $^2J_{CH} = 3.0$ Hz; 2C, $N(CH_2CH_3)_2$), 14.67 (q, $^1J_{CH} = 131.3$ Hz; 1C, CH_3), 50.72 (q, $^1J_{CH} = 145.4$ Hz; 1C, OCH_3), 51.98 (tq, $^1J_{CH} = 140.6$, $^2J_{CH} = 1.0$ Hz; 2C, $N(CH_2CH_3)_2$), 53.94 (s; 1C, $C(CN)$), 107.91 (q, $^2J_{CH} = 7.1$ Hz; 1C, C-5), 123.84 (s; 1C, CN), 135.66 (q, $^3J_{CH} = 5.2$ Hz; 1C, C-4), 170.70 (q, $^3J_{CH} = 3.9$ Hz; 1C, CO_2CH_3), 184.66 (m; 1C, C-2). — MS: $m/z = 284$ (70%, M^+), 269 (8, $M^+ - CH_3$), 253 (25, $M^+ - OCH_3$), 225 (27, $M^+ - CO_2CH_3$), 168 (7, $M^+ - (C_2H_5)_2NCS^+$), 116 (100, $(C_2H_5)_2NCS^+$), 88 (82, $C_2H_5NHCS^+$), 60 (58, H_2NCS^+), 59 (33).

$C_{12}H_{16}N_2O_2S_2$ (284.4) Ber. C 50.68 H 5.67 N 9.85 S 22.55

Gef. C 50.56 H 5.61 N 9.80 S 22.48

Molekülmasse Ber. 284.0653 Gef. 284.0661 (MS)

Hexahydro-5-[3-methyl-2-(methylthio)-1,3-thiazol-5-yl]-2,4,6-trioxo-5-pyrimidinid (**9h**): 3.59 g *N*-[(Methylthio)thiocarbonyl]sarcosin^[12] (**3d**) und 2.56 g **4a** erbringen 4.74 g (87%) hellgelbe, feine Kristalle mit Zers.-P. 335–337°C (aus Eisessig/Ether). — IR (KBr): 3256, 3175, 3142 und 3053 (NH), 1688 und 1612 cm^{-1} ($C=O$). — UV (Dimethylformamid): λ_{max} (lg ϵ) = 268 (4.13), 386 nm (4.17). (Eisessig): λ_{max} (lg ϵ) = 270 (4.18), 361 nm (4.19). — 1H -NMR (CF_3CO_2H , 60 MHz): $\delta = 3.00$ (s; 3H, SCH_3), 4.00 (s; 3H, NCH_3), 8.64 (s; 1H, 4'-H). — MS: $m/z = 271$ (100%, M^+), 183 (35, $M^+ - CH_3NCSCH_3$), 140 (22, 183 – HNCO), 88 (14, $CH_3NCSCH_3^+$).

$C_9H_9N_3O_3S_2$ (271.3) Ber. C 39.84 H 3.34 N 15.49 Gef. C 39.59 H 3.35 N 15.46

Hexahydro-1,3-dimethyl-5-[3-methyl-2-(methylthio)-1,3-thiazol-5-yl]-2,4,6-trioxo-5-pyrimidinid (**9i**): 3.58 g **3d**^[12] und 3.12 g **4e** (2.5 h, 90°C) liefern 1.12 g (19%) blaßgelbe Kristalle mit Zers.-P. 256–257°C (aus Dichlormethan/Ether). — IR (KBr): 1681, 1620 und 1589 cm^{-1} ($C=O$). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 267 (4.25), 381.5 nm (4.32). (Methanol): $\lambda_{max} = 369$ nm. (Ethanol): $\lambda_{max} = 372.5$ nm. (Dichlormethan): $\lambda_{max} = 392.5$ nm. (Essigsäure-ethylester): $\lambda_{max} = 394$ nm. (Toluol): $\lambda_{max} = 409$ nm. — 1H -NMR (CF_3CO_2H , 60 MHz): $\delta = 2.97$ (s; 3H, SCH_3), 3.60 (s; 6H, 2 NCH_3), 3.97 (s; 3H, NCH_3), 8.72 (s; 1H, 4-H). — MS: $m/z = 299$ (100%, M^+), 284 (70, $M^+ - CH_3$), 243 (44), 154 (31), 126 (34), 91 (35), 88 (44), 53 (60), 42 (73).

$C_{11}H_{13}N_3O_3S_2$ (299.4) Ber. C 44.13 H 4.38 N 14.04 Gef. C 44.24 H 4.37 N 14.02

Molekülmasse Ber. 299.0398 Gef. 299.0400 (MS)

3-Methyl-2-(methylthio)-1,3-thiazolium-5-dicyanmethanid (**9j**): 3.58 g **3d**^[12], 1.32 g **4d** und 10.0 ml Acetanhydrid (0.5 h, 70°C) ergeben ohne Natriumacetat-Zusatz 1.01 g (24%) gelbe, feine Kristalle mit Zers.-P. 221–222°C (aus Eisessig/Ether). — IR (KBr): 2181, 2154 und 2138 ($C\equiv N$), 1552 cm^{-1} ($C=C$). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 286 (3.90), 425 nm (3.99). (Methanol): $\lambda_{max} = 414.5$ nm. (Ethanol): $\lambda_{max} = 422$ nm. (Aceton): $\lambda_{max} = 436$ nm. (Essig-

säure-ethylester): $\lambda_{\max} = 451$ nm. (Toluol): $\lambda_{\max} = 473$ nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 60 MHz): $\delta = 3.09$ (s; 3H, SCH_3), 4.10 (s; 3H, NCH_3), 8.39 (s; 1H, 4-H). — MS: $m/z = 209$ (65%, M^+), 194 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 150 (26), 91 (15), 45 (24), 42 (85).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2$ (209.3) Ber. C 45.91 H 3.37 N 20.08 Gef. C 45.51 H 3.24 N 20.21
Molekülmasse Ber. 209.0081 Gef. 209.0080 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1a: 10327-08-9 / 1b: 31302-84-8 / 1c: 62138-52-7 / 2a: 148-18-5 / 2c: 16022-65-4 / 3a: 100515-80-8 / 3b: 100515-81-9 / 3c: 100515-82-0 / 3d: 30453-66-8 / 4a: 67-52-7 / 4b: 504-17-6 / 4c: 769-42-6 / 4d: 109-77-3 / 4e: 105-34-0 / 9a: 100515-83-1 / 9b: 100515-84-2 / 9c: 100515-85-3 / 9d: 100515-86-4 / 9e: 100515-87-5 / 9f: 100515-88-6 / 9g: 100515-89-7 / 9h: 100515-90-0 / 9i: 100515-91-1 / 9j: 100515-92-2

- ¹⁾ Übersichten: *W. D. Ollis* und *C. A. Ramsden*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **19**, 1 (1976); *C. G. Newton* und *C. A. Ramsden*, *Tetrahedron* **38**, 2965 (1982); *K. T. Potts* in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry (A. Padwa)*, Vol. 2, S. 1, J. Wiley & Sons, New York 1984; *W. D. Ollis*, *S. P. Stanforth* und *C. A. Ramsden*, *Tetrahedron* **41**, 2239 (1985).
- ²⁾ *H. Gotthardt* in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry (A. R. Katritzky, C. W. Rees und K. T. Potts)*, Bd. 6, S. 813, Pergamon Press Ltd., Oxford 1984, und dort zitierte Literatur.
- ³⁾ *H. Gotthardt* und *M. Oppermann*, *Tetrahedron Lett.* **26**, 1627 (1985).
- ⁴⁾ *A. Souizi* und *A. Robert*, *Synthesis* **1982**, 1059.
- ⁵⁾ *A. Lawson* und *C. E. Searle*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1556.
- ⁶⁾ *A. Lawson* und *D. H. Miles*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2865; **1960**, 1945.
- ⁷⁾ *M. Ohta* und *C. Shin*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 704 (1965).
- ⁸⁾ *R. Huisgen*, *E. Funke*, *F. C. Schaefer*, *H. Gotthardt* und *E. Brunn*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1809.
- ⁹⁾ *E. Funke*, *R. Huisgen* und *F. C. Schaefer*, *Chem. Ber.* **104**, 1550 (1971).
- ¹⁰⁾ *C. G. Newton*, *W. D. Ollis* und *D. E. Wright*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 69.
- ¹¹⁾ *H. Gotthardt* und *C. M. Weisshuhn*, *Chem. Ber.* **111**, 2021 (1978).
- ¹²⁾ *H. Gotthardt* und *F. Reiter*, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 650.
- ¹³⁾ *H. Gotthardt*, *M. C. Weisshuhn* und *B. Christl*, *Chem. Ber.* **109**, 740 (1976).
- ¹⁴⁾ *H. Gotthardt*, *U. Feist* und *S. Schoy-Tribbensee*, *Chem. Ber.* **118**, 774 (1985).
- ¹⁵⁾ *C. Reichardt*, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 29 (1965).
- ¹⁶⁾ *H.-H. Vogt* und *R. Gompper*, *Chem. Ber.* **114**, 2884 (1981).
- ¹⁷⁾ *B. Gerecht*, *T. Kämpchen*, *K. Köhler*, *W. Massa*, *G. Offermann*, *R. E. Schmidt*, *G. Seitz* und *R. Sutrisno*, *Chem. Ber.* **117**, 2714 (1984).

[296/85]