

Chelate von  $\beta$ -Diketonderivaten. IV<sup>1)</sup>

## Synthese, Eigenschaften und spektroskopische Daten isomerer $\beta$ -Thioxoketone und ihrer Nickel(II)-chelate

Von E. UHLEMANN und PH. THOMAS

Mit 1 Abbildung

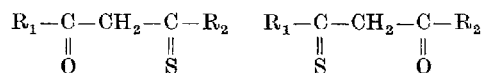
*Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Es wird über die Synthese einer Reihe einfacher und unsymmetrisch substituierter isomerer  $\beta$ -Thioxoketone und ihrer Ni(II)-Chelate berichtet.

Die Elektronenspektren der Liganden im Bereich von 250 bis 700 m $\mu$  und ihre IR-Spektren zwischen 400 und 3800 cm<sup>-1</sup> sowie die optischen Spektren der Ni(II)-Chelate werden beschrieben. Bei den isomeren  $\beta$ -Thioxoketonen werden die regelmäßigen Eigenschaftsänderungen — wie Farbe und Schmelzpunkte der Liganden und ihrer Ni(II)-Chelate, Elektronen- und IR-Spektren — in Abhängigkeit von dem in Nachbarschaft zum Carbonylschwefel befindlichen Substituenten diskutiert.

$\beta$ -Thioxoketone sind durch säure- bzw. basekatalysierte Umsetzung von  $\beta$ -Diketonen mit Schwefelwasserstoff<sup>2)3)4)</sup>, sowie durch Claisen-Kondensation geeigneter Ketone (mit aktiver Methyl- bzw. Methylengruppe) und Dithio- oder Thioncarbonsäureestern<sup>5)</sup> präparativ zugänglich. Während im ersten Falle der Angriff des Schwefelwasserstoffs durch die Konstitution des  $\beta$ -Diketons weitgehend festgelegt ist, ermöglicht die Methode der Esterkondensation die Darstellung von  $\beta$ -Thioxoketonen vorgegebener Konstitution und die Synthese von Isomeren der Art



1) III. Mitteilung: G. KLOSE, PH. THOMAS u. E. UHLEMANN, Tetrahedron (im Druck).

2) S. H. H. CHASTON, S. E. LIVINGSTONE, T. N. LOCKYER, V. A. PICKLES and J. S. SHANNON, Austral. J. Chem. **18**, 673—689 (1965).

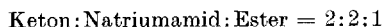
3) R. MAYER et al. Angew. Chem. **75**, 1011 (1963).

4) G. KLOSE, H. MÜLLER u. E. UHLEMANN, Z. Naturforsch. **19 b**, 952, 962 (1964).

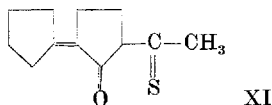
5) E. UHLEMANN u. H. MÜLLER, Angew. Chem. **77**, 172 (1965).

Solche Isomerenpaare konnten von den Thioderivaten des Benzoylacetons (Ia, Ib),  $\beta$ -Naphthoylacetons (IIa, IIb), 2-Thenoylacetons (IIIa, IIIb) und  $\beta$ -Naphthoylbenzoylmethans (IVa, IVb) erhalten werden (s. Tab. 1).

Für die Claisen-Kondensation wurde ein Syntheseverhältnis



ausgewählt. Dabei treten die geringsten Nebenreaktionen auf, und die schwieriger zugänglichen Esterkomponenten werden besser ausgenutzt. Zur Vermeidung einer Eigenkondensation der Ketone, die unter dem Einfluß starker Basen erfolgen kann<sup>6)7)</sup>, erwies sich im allgemeinen Kühlung mit Eiswasser als ausreichend. Lediglich bei Cyclopentanon setzt primär die Kondensation zu 2-Cyclopentylidencyclopentanon ein, so daß nach der anschließenden Reaktion mit Thionessigsäuremethylester die Verbindung (XI) erhalten wurde:



XI zeigt gegenüber den übrigen aliphatischen Monothio- $\beta$ -diketonen VII bis X einige auffällige Eigenschaftsänderungen. Während die Verbindungen VII bis X hellgelbe, viskose Öle darstellen, ist XI fest und zeigt einen relativ hohen Schmelzpunkt (Tab. 1). Das Ni(II)-Chelat von XI weist von allen Chelaten (Tab. 2) die größte thermische Stabilität auf, und ein Vergleich der Elektronenspektren (Tab. 3) zeigt, daß die zwei — für die untersuchten  $\beta$ -Thioxoketone charakteristischen — Banden sich hinsichtlich Lage und Intensität extrem von denen der übrigen Verbindungen unterscheiden. Dieses unterschiedliche Verhalten von XI ist offensichtlich in der Hauptsache auf die zusätzliche — zur Chelatform in Konjugation stehende — olefinische Doppelbindung zurückzuführen, die im Ni(II)-Chelat eindeutig IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Bei der Isolierung der Verbindung IIb, die vorher über den Pb(II)-Komplex gereinigt worden war, konnten durch Ausfrieren aus Petroläther zwei Fraktionen von unterschiedlicher Farbe und unterschiedlichem Schmelzpunkt (vgl. Tab. 1, IIb und IIb') gewonnen werden. Auf die gleiche Weise wurde durch rasches Ausfrieren der Verbindung IIIb aus Petroläther ein farblich heterogen zusammengesetztes Kristallgemisch (orange-gelbe und rotbraune Kristalle) isoliert, während bei langsamer Kristallisation homogene, rotbraune Kristalle anfielen. Die übereinstimmenden Analysenergebnisse von IIb und IIb' sowie die identischen Schmelzpunkte ihrer Ni(II)-Chelate

<sup>6)</sup> „Organic Reactions“ vol. VIII, p. 121—124 (John Wiley: New York 1954).

<sup>7)</sup> D. VARECH, C. QUANNES and J. JACQUES, Bull. Soc. chim. France **6**, 1662—1669 (1965).

beweisen, daß es sich um ein und dieselbe Verbindung handeln muß. Die Entscheidung darüber, welcher Art diese Isomerie ist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Tabelle 1  
Zusammenfassende Übersicht über die dargestellten  $\beta$ -Thioxoketone

Bezeichnung	$\beta$ -Thioxoketone	Ausbeute %	Farbe	Schmp. bzw. Sdp. °C	Analyse % S	
					ber.	gef.
Ia	Benzoylthioacetone	53	orange	25—26	18,00	18,21
Ib	Thiobenzoylacetone	35	rotbraun	61—62	18,00	18,16
IIa	$\beta$ -Naphthoylthioacetone	81	orange	97—98	14,10	14,30
IIb	$\beta$ -Thionaphthoylacetone	64	orange	86—87	14,10	14,54
IIb'	$\beta$ -Thionaphthoylacetone		rotbraun	77—78	14,10	14,11
IIIa	2-Thenoylthioacetone	50	orange	44,5—45,5	34,78	34,90
IIIb	2-Thiothenoylacetone	65	rotbraun	75—76	34,78	34,67
IVa	$\beta$ -Naphthoylthiobenzoylmethan	30	hellrot	108—109	11,00	10,85
IVb	$\beta$ -Thionaphthoylbenzoylmethan	48	hellrot	114—115	11,00	11,36
V	$\beta$ -Naphthoylthioisobutyrylmethan	50	orange	34—36	12,50	12,66
VI	Monothiodithenoylmethan	65	dunkelrot	86—86,5	38,12	38,00
VII	Acetylthioacetone	8	hellgelbes Öl	62	—	—
VIII	Thioisobutyrylacetone	9	hellgelbes Öl	15 mm	22,20	22,74
				79—80		
IX	Pyvaloylthioacetone	7	hellgelbes Öl	15 mm	20,23	20,51
				90—92		
X	2-Thioacetylcyclohexanon	32	hellgelbes Öl	15 mm	20,53	21,12
				90—92		
XI	2-Cyclopentyliden-2'-thioacetyl-cyclopentanone	25	rotorange	0,1 mm	15,36	15,71
				69—69		
					C 69,22	C 68,78

Zur Charakterisierung der synthetisierten  $\beta$ -Thioxoketone wurden die Ni(II)-Chelate dargestellt. Sie wurden durchweg solvatfrei erhalten und sind von brauner Farbe. Im Gegensatz zu den  $\beta$ -Diketonen bilden sich die Nickelkomplexe der  $\beta$ -Thioxoketone bereits in relativ stark saurer Lösung bei der Umsetzung der Liganden mit Nickelsalzen starker Säuren.

Die Elektronenspektren der  $\beta$ -Thioxoketone weisen im Bereich von 250 bis 700  $m\mu$  zwei charakteristische Absorptionsmaxima auf (Tab. 3). Die erste Bande liegt je nach Verbindung zwischen 293—396  $m\mu$ ; die zweite zwischen 357 und 452  $m\mu$ . Lage und Intensität dieser zweiten Bande sind besonders stark vom Vorhandensein aromatischer Substituenten — und bei den isome-

ren Verbindungen von ihrer Stellung zum Carbonylschwefel — abhängig. Je größer die Anzahl mesomeriefähiger  $\pi$ -Elektronen im Molekül ist, desto langwelliger und intensiver erfolgt die Absorption. Die stärkste Verschiebung dieser Bande nach langen Wellen ist neben dem Thiodithenzoylmethan (VI) bei der Verbindung XI zu beobachten. Dieser Befund steht im Einklang mit dem Fall, daß eine zur Carbonylgruppe in Konjugation stehende olefinische Doppelbindung einen stärkeren Einfluß auf das Absorptionsspektrum ausübt als ein Aromat<sup>8)</sup>. In Abhängigkeit von der Stellung des aromatischen Substituenten im  $\beta$ -Thioxoketon ist in schöner Regelmäßigkeit bei den Verbindungen Ia bis IVa gegenüber Ib bis IVb das zweite Absorptionsmaximum stets nach längeren Wellenlängen verschoben.

Tabelle 2  
Eigenschaften der Ni(II)-Komplexe von  
 $\beta$ -Thioxoketonen

Ligand	Farbe	Schmp. *) °C	Analyse % Ni	
			ber.	gef.
Ia	kaffeebraun	223—224	14,27	14,15
Ib	dunkelbraun	220—221	14,27	14,20
IIa	braun	274—275	11,43	11,23
IIb	dunkelbraun	261—263	11,43	11,26
IIIa	kaffeebraun	267—268	13,81	13,84
IIIb	braun	240—241	13,81	13,69
IVa	dunkelbraun	236—237	9,21	9,30
IVb	braun	228—230	9,21	9,15
V	dunkelbraun	203—205	10,31	10,30
VI	braun	270—271	10,43	10,33
VII	gelbbraun	172—173	20,32	20,03
VIII	dunkelbraun	177—178	17,02	16,83
IX	dunkelbraun	179—180	15,73	15,57
X	kaffeebraun	248—250	15,93	16,10
XI	kaffeebraun	294—296 (Z)	12,40	12,20

\*) Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheitzisch nach BOËTIUS bestimmt.

Diese regelmäßige Abhängigkeit bei den isomeren Verbindungen ist auch in den spektroskopischen Daten ihrer Ni(II)-Chelate im Bereich von 400 bis 700  $m\mu$  anzutreffen (Tab. 3). Die Spektren der Komplexe weisen hier drei Maxima und eine Bandenschulter auf (Abb. 1). Das erste Maximum liegt bei den ein- und beidseitig aromatisch substituierten Verbindungen I bis VI und

<sup>8)</sup> W. BRÜGEL, „Einführung in die Ultrarotspektroskopie“. Theodor Steinkopff Verlag Darmstadt 1962, S. 377.

XI zwischen 400 und 455 m $\mu$ ; bei den aliphatischen Verbindungen VII bis X unter 400 m $\mu$ . Nach Lage und Intensität dieser Maxima handelt es sich hier um bathochrom verschobene Ligandenabsorptionsbanden. Das zweite Maximum

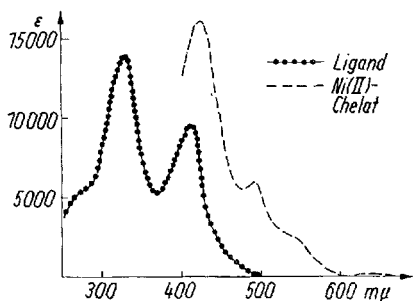


Abb.1. Elektronenspektren von 2-Thenoylthioacetone (IIIa) und seiner Nickelverbindung

liegt bei allen Ni(II)-Chelaten zwischen 444 und 525 m $\mu$ ; die  $\epsilon$ -Werte betragen zwischen 3000–6000 und entsprechen der Größenordnung von „charge-transfer“-Banden. Die Schulter liegt in einem relativ engen Bereich zwischen 505 und 555 m $\mu$ ; hier handelt es sich offensichtlich um eine d–d-Bande, die durch die „charge-transfer“-Bande überlappt wird. Gleichfalls den d–d-Übergängen gehört das dritte Maximum an, das zwischen 640 bis 695 m $\mu$  liegt ( $\epsilon \sim$

100–250). Bei den sich durch die Stellung des Schwefelatoms unterscheidenden isomeren  $\beta$ -Thioxoketonen weisen die Ni(II)-Chelate der Ver-

Tabelle 3  
Elektronenspektren einiger  $\beta$ -Thioxoketone und ihrer Ni(II)-Chelate (in CHCl<sub>3</sub>)

Ligand	Ligandenmaxima (250–700 m $\mu$ )				Maxima der Ni(II)-Chelate im Bereich 400–700 m $\mu$							
	$\lambda_1$	$\epsilon_1$	$\lambda_2$	$\epsilon_2$	$\lambda_1$	$\epsilon_1$	$\lambda_2$	$\epsilon_2$	Schulter		$\lambda_4$	$\epsilon_4$
Ia	318	5880	396	13500	413	10000	484	4370	545	1000	650	125
Ib	318	7100	378	4120	405	6460	473	3560	535	1325	655	113
IIa	326	9630	407	13000	418	15560	491	6000	555	1650	655	145
IIb	332	19000	376	14330	425	9720	490	3950	555	1680	655	165
IIIa	333	13800	414	9540	427	16100	493	5780	555	1070	650	150
IIIb	333	13800	393	10440	400	6280	475	2920	550	1020	650	138
IVa	335	16000	427	27500	434	18070	508	6640	—	—	660 <sup>s)</sup>	180
IVb	342	14340	416	24300	433	16800	507	5600	—	—	675 <sup>s)</sup>	265
V	298	4250	407	17900	417	15500	490	5000	552	1880	640	145
VI	396	21400	452	25000	455	14650	525	5550	—	—	695 <sup>s)</sup>	160
VII	293	5840	357	7650	—	—	444	4320	505	1350	640	140
VIII	richt auf benommen				—	—	446	3760	510	1210	640	130
IX	—	—	—	—	—	—	446	3840	505	1270	640	150
X	304	3130	376	9940	—	—	468	4640	523	1615	640	160
XI	340	6110	440	17000	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>s)</sup> Schulter.

bindungen Ia bis IVa gegenüber denen von Ib bis IVb höhere Extinktionswerte auf, weiterhin ist das zweite Absorptionsmaximum stets nach längeren Wellenlängen verschoben. Dieser Unterschied ist bei den einseitig aromatisch substituierten Isomerenpaaren Ia/Ib bis IIIa/IIIb gegenüber dem zweiseitig aromatisch substituierten Paar IVa/IVb besonders stark ausgeprägt. Allgemein hängen Lage und Intensität der Absorptionsbanden stark von der Stellung des aromatischen Substituenten zum Carbonylschwefel ab.

Von den beschriebenen Verbindungen I bis XI wurden die IR-Spektren im Bereich von 400 bis 3800  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen (Tab. 4). LIVINGSTONE und Mitarbeiter<sup>2)</sup> ordnen den  $\beta$ -Thioxoketonen auf empirischer Grundlage vier charakteristische Banden zu. Nach dieser Zuordnung beschränkten wir uns auf die drei, bei allen Verbindungen wiederkehrenden Frequenzen:

$$\begin{aligned} 1580-1540 \text{ cm}^{-1} & \nu(\text{C}=\text{C}) \\ 1278-1205 \text{ cm}^{-1} & \nu(\text{C}=\text{S}) \\ 828-790 \text{ cm}^{-1} & \nu(\text{C}-\text{S}) + \delta(\text{C}-\text{H}) \end{aligned}$$

Die interessanteste davon ist die (C=C)-Enol-Chelat-Bande, die bei allen Verbindungen auch die größte Intensität aufweist. Ihre Lage ändert sich bei den vier Isomerenpaaren Ia/Ib bis IVa/IVb in ganz charakteristischer Weise: sie ist bei den Verbindungen Ia bis IVa gegenüber denen von Ib bis IVb stets nach kleineren Wellenzahlen verschoben.

Tabelle 4  
Charakteristische IR-Banden einiger  $\beta$ -Thioxoketone in  $\text{cm}^{-1}$

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{S}) + \delta(\text{C}-\text{H})$	Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{S}) + \delta(\text{C}-\text{H})$
Ia	1242 m	1558 s	820 m	V	1230 m	1557 s	817 s
Ib	1265 m	1575 s	228 s	VI	1250 m	1580 s	808 m
IIa	1278 m	1555 s	805 s	VII	1205 m	1570 s	813 s
IIb	1235 m	1580 s	825 s	VIII	1215 m	1570 s	817 m
IIIa	1255 m	1567 s	812 s	IX	1223 m	1610 s	790 m
IIIb	1275 m	1575 s	805 s	X	1235 m	1540 s	800 m
IVa	1265 m	1555 s	815 s	XI			
IVb	1250 m	1563 s	815 m				

Die von LIVINGSTONE und Mitarbeitern<sup>2)</sup> angegebene (C=O)-Enol-Chelat-Bande tritt bei den untersuchten Verbindungen mit recht unterschiedlicher, teilweise sehr geringer Intensität auf und fällt in einigen Fällen mit der (C=C)-Bande zusammen bzw. ist nur als Schulter erkennbar.

Abschließend sollen die sich regelmäßig ändernden Eigenschaften der vier Isomerenpaare Ia/Ib bis IVa/IVb zusammengefaßt werden.

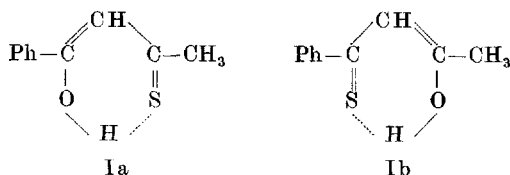
Wie aus Tab. 5 zu ersehen ist, ändern sich Farbe, Schmelzpunkte und Lage der (C=C)-Doppelbindungen der isomeren  $\beta$ -Thioxoketone sowie Schmelzpunkte und Absorptionsintensitäten ihrer Ni(II)-Chelate von Ia bis IVa gegenüber Ib bis IVb in konstanter Regelmäßigkeit. Lediglich bei dem beidseitig aromatisch substituierten Paar IVa/IVb sind die Unterschiede in den besprochenen Eigenschaften bedeutend schwächer ausgeprägt. Damit ist erwiesen, daß die Änderung der besprochenen Eigenschaften der aromatisch substituierten  $\beta$ -Thioxoketone von der Stellung der Substituenten zum Carbonylschwefelatom abhängt.

Tabelle 5  
Eigenschaften isomerer  $\beta$ -Thioxoketone und ihrer Nickelchelate

Verbindung	Farbe des $\beta$ -Thioxoketons	Schmp. $\beta$ -Thioxoketon	Schmp. Ni(II)-chelate	Spektren der Ni(II)-Chelate		$\nu$ (C=C) des $\beta$ -Thioxoketons
				$\epsilon_1$ max	$\epsilon_2$ max	
Ia	orange	25—26	223—224	10000	4370	1558
Ib	rotbraun	61—62	220—221	6460	3560	1575
IIa	orange	97—98	274—275	15560	6000	1555
IIb	rotbraun	77—78	261—268	9720	3950	1580
IIIa	orange	44,5—45,5	267—268	16100	5780	1567
IIIb	rotbraun	75—76	240—241	6280	2920	1575
IVa	hellrot	108—109	236—237	18070	6640	1558
IVb	hellrot	114—115	228—230	16800	5600	1563

Nach bisheriger Auffassung — die sich auch auf Kernresonanzuntersuchungen stützte<sup>2) 4)</sup> — liegen die  $\beta$ -Thioxoketone in Lösung in der Thienolform vor.

Jüngste Untersuchungen an dem Isomerenpaar Ia/Ib haben jedoch ergeben, daß die untersuchten Verbindungen in der OH-Enolform vorliegen<sup>1)</sup>.



Dieser Befund wird durch die IR-spektroskopischen Untersuchungen gestützt.

Während im Enolwasserstoffchelate von  $\beta$ -Diketonen ein homogenes Resonanzsystem vorliegt, in dem beide (C=O)- und beide (C=C)-Bindungen

gleichwertig sind, kann im Falle der  $\beta$ -Thioxoketone nicht von einem homogenen Resonanzsystem gesprochen werden, da die (C=O)- und (C=S)-Bindungen nicht als gleichwertig anzusehen sind. Das bedeutet, daß die (C=C)-Bindungen in den chelatisierten  $\beta$ -Thioxoketonen stärker fixiert sein müssen. Unter Annahme der OH-Enolform befände sich die (C=C)-Bindung in der Verbindung Ia in stärkerer Wechselwirkung mit dem aromatischen Rest als in Ib; d. h. ihr Doppelbindungscharakter müßte stärker geschwächt werden, was eine Verschiebung ihrer Absorptionsbande nach kleineren Wellenzahlen zur Folge haben müßte. Das ist bei den vier Isomerenpaaren auch tatsächlich der Fall. Die  $\nu$ (C=C)-Bande der Verbindungen Ia bis IVa ist gegenüber Ib bis IVb stets nach kleineren Wellenzahlen verschoben (Tab. 5). Im Falle der Thienolform müßte diese Verschiebung gerade umgekehrt erfolgen.

## Experimenteller Teil

### 1. Spektren

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem UR-10 des VEB Carl Zeiss, Jena. Flüssige Verbindungen kamen dabei als Film, kristalline in Form von KBr-Preßlingen zum Einsatz.

Die Elektronenspektren wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer USP-2 nach GEPPERT in Chloroform aufgenommen.

### 2. Darstellung von Ausgangsstoffen

2-Acetylthiophen wurde aus Thiophen und Acetanhydrid nach „Organic Synthesis“ dargestellt<sup>9)</sup>.

Sdp. 93°C/13 Torr. Ausbeute: 65% der Theorie.

2-Acetylnaphthalin wurde durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion von Naphthalin und Acetanhydrid in Nitrobenzol erhalten<sup>10)</sup>.

### 3. Synthese der Dithio- und Thioncarbonsäureester

Die Thioncarbonsäureester wurden nach M. RENSON und J. BIDAINE<sup>11)</sup> über die Imidester-Hydrochloride durch Austausch der =NH-Gruppe gegen Schwefel erhalten. Sie stellen hellgelbe, an der Luft rauchende Öle dar.

Thionessigsäuremethylester aus 123 g (3 Mol) Acetonitril und 66 g (3 Mol) Methylalkohol. Die Umsetzung des Imidester-Hydrochlorids mit Schwefelwasserstoff wurde in 750 ml Pyridin vorgenommen.

Ausbeute: 65 g (27%); Sdp. 85–89°C.

Thionbenzoesäuremethylester aus 103 g (1 Mol) Benzonitril und 32 g (1 Mol) Methanol wurden 75 g (60%) des Esters synthetisiert.

Sdp. 111–113°C. 12 Torr

<sup>9)</sup> A. J. KOSAK u. H. D. HARTOUGH, Org. Synth. Coll. Vol. III, 14.

<sup>10)</sup> E. UHLEMANN, J. prakt. Chem. **21**, 281 (1963).

<sup>11)</sup> M. RENSON u. J. BIDAINE, Bull. Soc. chim. Belg. **70**, 519 (1961).



Thionisobuttersäuremethylester aus 138 g (2 Mol) Isobutyrylnitril und 64 g (2 Mol) Methanol unter Verwendung von 250 ml Chinolin als Austauschbase.

Ausbeute: 118 g (50%); Sdp. 119–121 °C bei 1 atm.

Dithiobenzoessäuremethylester wurde nach der Vorschrift von J. HOUBEN dargestellt<sup>12)</sup>. Blutrotes Öl.

Ausbeute: 35–40%; Sdp. 140–142 °C/12 Torr.

Dithio- $\beta$ -naphthoesäuremethylester. 7,2 g (0,3 Mol) Magnesiumspäne werden mit 50 ml Äther bedeckt und ein Körnchen Jod zugegeben. Dann tropft man langsam eine Lösung von 33 g (0,16 Mol)  $\beta$ -Bromnaphthalin und 8 g (0,073 Mol) Äthylbromid in 300 ml Äther zu, so daß der Äther mäßig siedet. Zur Beendigung der Reaktion wird dann noch 3 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Man kühlt auf 0 °C ab und tropft unter gutem Rühren 20 g (0,26 Mol) Schwefelkohlenstoff zu. Man rührt noch 3 Stunden und läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Dann wird die Mischung auf Eis gegossen, von Magnesiumresten abgesaugt und die ätherische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird zur Reinigung noch zweimal ausgeäthert und dann unter Rühren mit 20 g (0,16 Mol) Dimethylsulfat versetzt. Die Veresterung der Dithiocarbonsäure gelingt durch zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbad. Das Rohprodukt wird abgesaugt und aus n-Butanol umkristallisiert. Rote Kristalle vom Schmp. 88–89 °C.

Ausbeute: 9 g (25% der Theorie).

Dithio-2-Thiophencarbonsäuremethylester. Die Umsetzung der aus 2-Jodthiophen und Magnesium leicht erhältlichen GRIGNARD-Verbindung mit Schwefelkohlenstoff führte nicht zum Erfolg. Die Synthese des Esters gelingt aber über 2-Thienyllithium.

16,8 g (0,2 Mol) Thiophen werden in ätherischer Lösung mit n-Butyllithium (0,18 Mol) metalliert. Nach 15 Minuten gibt man 15 g (0,2 Mol) Schwefelkohlenstoff unter Kühlung und Rühren zu. Nach 12stündigem Stehen wird wie oben mit 25 g (0,2 Mol) Dimethylsulfat verestert. Der Dithioester wird in Äther aufgenommen und durch fraktionierte Destillation gewonnen, blutrotes Öl.

Ausbeute: 28 g (80% der Theorie); Sdp. 94–99 °C/0,6 Torr.

#### 4. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der $\beta$ -Thioxoketone

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit Calciumchlorid-Rohr und Tropftrichter werden 13 g (0,33 Mol) pulverisiertes Natriumamid in 200 ml Äther suspendiert und anschließend unter Rühren 0,33 Mol des Ketons in ätherischer Lösung zugetropft. Bei Ketonen, die mit Natriumamid heftig reagieren, muß man zur Vermeidung von Selbstkondensation mit Eiswasser kühlen. Nach 15 Minuten wird der Ester (0,16 Mol) in Form einer ätherischen Lösung unter kräftigem Rühren langsam zugegeben. Man rührt noch 3 Stunden weiter, läßt über Nacht stehen und gießt am folgenden Tag das Reaktionsgemisch auf Eis. Die beiden Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase durch 2–3maliges Ausäthern gereinigt und das dann als tiefrotes Natriumsalz gelöste  $\beta$ -Thioxoketon unter Eiskühlung durch Einleiten von CO<sub>2</sub> schonend freigesetzt. Das kristalline Rohprodukt wird abgefrittet bzw. das flüssige ausgeäthert. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Petroläther oder Alkohol, durch fraktionierte Destillation oder über die Pb(II)-Komplexe<sup>2)</sup>.

#### 5. Die Darstellung der Ni(II)-Chelate

0,01 Mol des Komplexbildners werden in heißem Methanol gelöst und unter Rühren mit einer methanolischen Lösung von 1,08 g Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (0,005 Mol) umgesetzt. Die

<sup>12)</sup> J. HOUBEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3224 (1906).

alsbald ausfallenden Nickelchelate können durch Kristallisation aus Äthanol oder n-Butanol gereinigt werden.

Für die Aufnahme der Spektren möchten wir den Herren Dr. BORSDORF und Dr. SCHOLZ vom Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität bestens danken.

Herrn R. MARTIN gilt Dank für die bewährte Ausführung der Mikroanalysen.

Herrn Prof. Dr. H. HOLZAPFEL danken wir für förderndes Interesse und Unterstützung mit Haushaltmitteln des Instituts.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1966.