

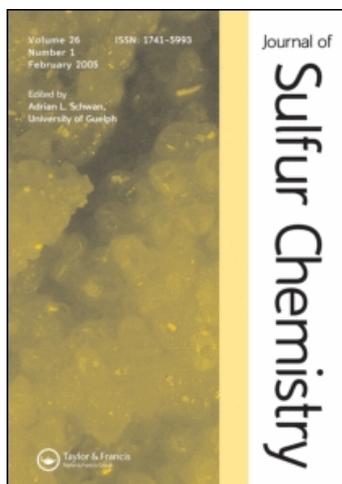
This article was downloaded by:

On: 25 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Sulfur Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926081>

Darstellung und Reaktionen von Thiooxalsäuren und Thiooxalsäurederivaten

Wilfried Thiel^a; Roland Mayer^a

^a Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, Dresden, Deutsche Demokratische Republik

To cite this Article Thiel, Wilfried and Mayer, Roland(1988) 'Darstellung und Reaktionen von Thiooxalsäuren und Thiooxalsäurederivaten', Journal of Sulfur Chemistry, 8: 1, 1 – 52

To link to this Article: DOI: 10.1080/01961778808046169

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/01961778808046169>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

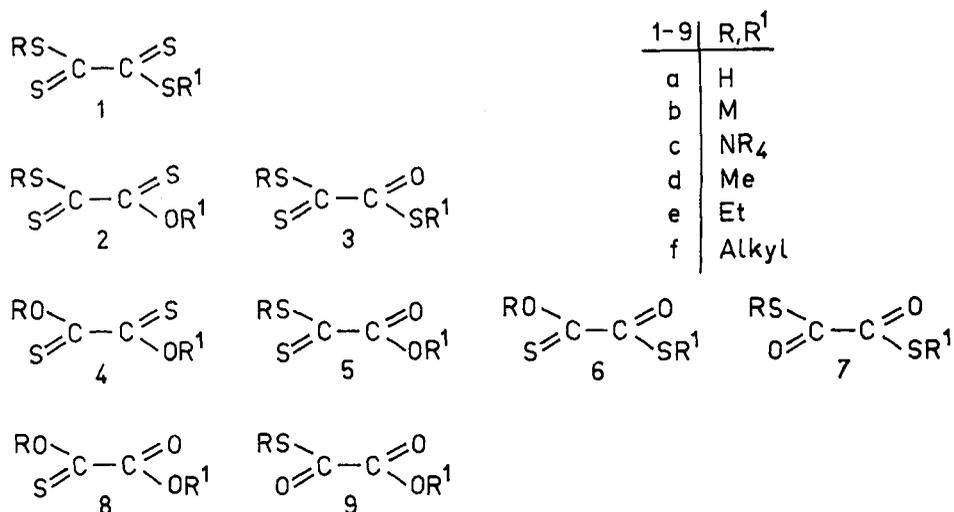
The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

- Abwandlung schon vorgebildeter Oxalsäurederivate
- Oxidation von C₂-Verbindungen, hauptsächlich von Halogenessigsäurederivaten
- C,C-Verknüpfung von C₁-Bausteinen (Dimerisierung von CS₂ u.ä.)

Der Ersatz des Sauerstoffs in den Oxalsäurederivaten durch Schwefel führt zu erhöhter Reaktivität und andererseits häufig zu selektiveren Reaktionen.

THIOOXALSÄUREN UND THIOOXALSÄURE-ESTER

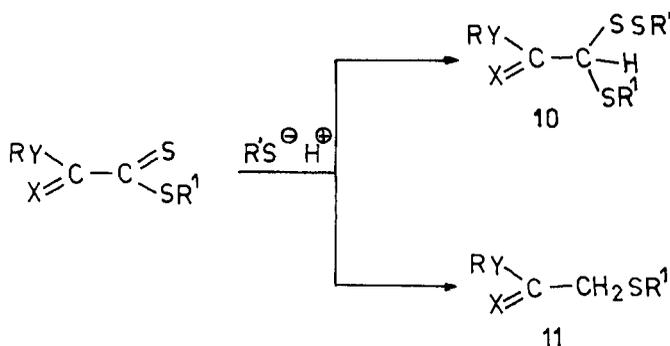
Dieses Kapitel umfaßt die Chemie der Tetrathio- (1), der Trithio- (2,3), der Dithio- (4,5,6,7), sowie der Monothiooxalsäuren (8,9) und deren Ester.



In der Reihe der Thiooxalsäurederivate 1-9 ist der Tetrathiooxalsäuredimethylester (1d) am reaktivsten. Aus einer in unserem Arbeitskreis⁷ durchgeführten Korrelation zwischen Halbstufenpotentialen⁸ und quantenchemischen Daten folgt, daß der Tetrathiooxalsäurediester 1d auch am leichtesten reduzierbar ist. Es wird daher verständlich, warum alle Syntheseveruche von 1 in Gegenwart von HS[⊖]- bzw. RS[⊖]-Ionen erfolglos blieben (siehe Tab. 1). Erst in jüngster Zeit wurde erkannt,^{9,11} daß Thiooxalsäurederivate generell überraschend leicht reduzierbar sind, wobei Disulfide in der Oxidationsstufe des

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale

Verbindung	Typ	E _{1/2} ¹ (V)	E _{1/2} ² (V) ⁸	[eV] ⁷ PPP εLUMO
EtO-CO-CO-OEt		-2,16		-2,26
EtO-CO-CO-SEt	9	-1,85	-2,61	-
EtS-CO-CO-SEt	7	-1,49	-2,24	-
EtO-CO-CS-OEt	8	-1,50	-2,05	-3,05
EtO-CS-CS-OEt	4	-1,13	-1,66, -2,48	-3,60
EtO-CO-CS-SEt	5	-1,21		-3,30
MeS-CS-CS-SMe				-3,80

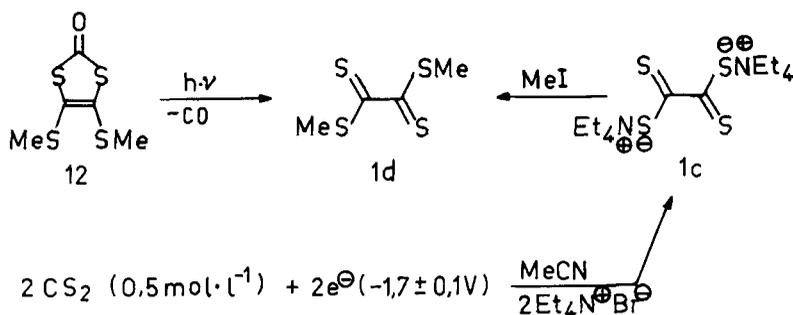


Aldehydes (**10**) entstehen bzw. Sulfide **11** resultieren. Zur Chemie der Thiocarbonylsäuren und zur Stellung der Thiooxalsäureester **1–9** im Rahmen der Thiocarbonylsäureester s. Lit.¹² Über experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Problem der Valenzisomerie bei Di- und Poly-thiocarbonylverbindungen vgl.^{7,13}

Tetrathiooxalsäure und -ester **1a–e**

Die Chemie der Tetrathiooxalate wurde als eigenständiges Gebiet kürzlich in einer detaillierten Arbeit¹⁴ zusammengefaßt. Hier sei nur auf einige Aspekte eingegangen.

(1) *Darstellung* Zwischen den ersten Syntheseversuchen¹⁵ und der ersten 1976 erfolgten zweifelsfreien Synthese¹⁶ von Tetrathiooxalaten (**1**) vergingen 50 Jahre. Heute sind Salze der Tetrathiooxalsäure (**1b**) über die elektrochemische Dimerisierung des Schwefelkohlenstoffs^{14,17,18} leicht zugänglich. Der Tetrathiooxalsäuredimethylester **1d** ist durch Methylierung von **1c**^{14,17,19} bzw. photochemische Decarbonylierung¹⁶ des gut zugänglichen 4,5-Bis-methylthio-1,3-dithiol-2-ons (**12**)^{20,21,22,23,24} darstellbar.



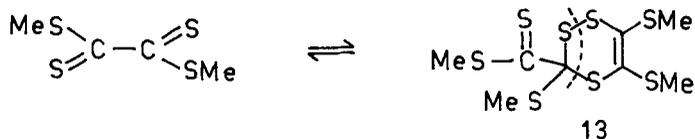
(2) *Eigenschaften und Reaktionen* Die freie Tetrathiooxalsäure (**1a**) ist eine äußerst instabile Verbindung. Sie polymerisiert spontan beim Freisetzen aus ihren Salzen (**1b**) unter H_2S -Abspaltung.¹⁴

Von den nur wenigen bekannten Salzen der Tetrathiooxalsäure scheint das Tetraethylammoniumsalz (**1c**) die präparativ am besten nutzbare Verbindung zu sein. Daraus sind zahlreiche Metallkomplexe zugänglich.¹⁴

Der kristalline, dunkelbraune bis schwarze Tetrathiooxalsäuredimethylester (λ_{max}

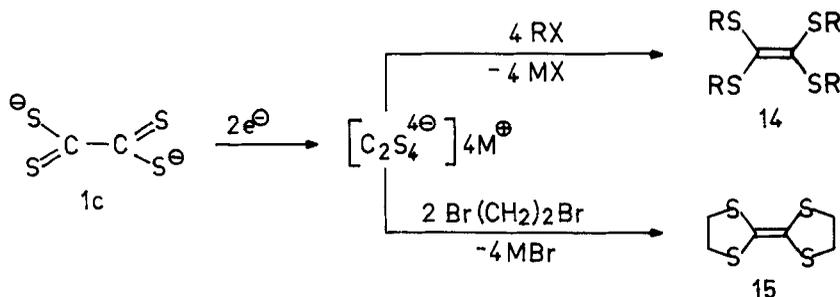
362 nm ($1g \epsilon = 3.80$) in Cyclohexan) ist in festem Zustand und in verdünnten Lösungen (z.B. in CCl_4) monomer.

In konzentrierten Lösungen liegt der Dimethylester (**1d**) im Gleichgewicht mit seinem dimeren [4 + 2]-Cycloaddukt **13** vor. Eine Dithietbildung ([2 + 2]-Cycloaddukt) konnte nicht beobachtet werden.^{21,28}

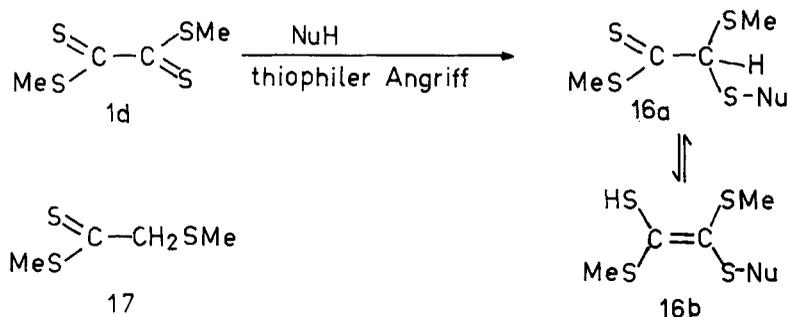


Der Tetrathiooxalsäurediethylester **1e** zersetzt sich schon bei $-100^\circ C$.^{25,26} Die cyclischen Tetrathiooxalester (**1f**) ($R, R' = -CH_2CH_2-, -(CH_2)_3-$) sind bisher nicht darstellbar.²¹ Lediglich der cyclische Tetrathioester **1f** ($R, R' = CH_2$) ist als instabile Verbindung bei der Decarboxylierung eines **12** entsprechenden cyclischen 1,3-Dithiol-2-ons nachgewiesen.²⁵ Die Instabilität von cyclischen Tetrathiooxaläureestern ist wahrscheinlich auf die *cis*-Fixierung der Thiocarbonylgruppen zurückzuführen.^{21,27}

Durch Reduktion des Tetraethylammoniumsalzes (**1c**) der Tetrathiooxalsäure und nachfolgende Alkylierung gelangt man in guten Ausbeuten zu den elektronenreichen Tetrathioethenen **14**. Mit 1,2-Dibromethan entsteht neben polymeren Verbindungen das 2,2'-Bis-(1,3-dithiolan)-yliden (**15**).²⁹



Umsetzung mit Nucleophilen Tetrathiooxalsäuredimethylester (**1d**) setzt sich mit Nucleophilen in der Regel primär nicht wie die analogen *O*-Ester carbophil (am Kohlenstoff), sondern thiophil (am Schwefel) um. Zur Problematik vgl.^{7,11,30} Die Primärprodukte **16a** können sich zu elektronenreichen Olefinen **16b** stabilisieren. So erhält man

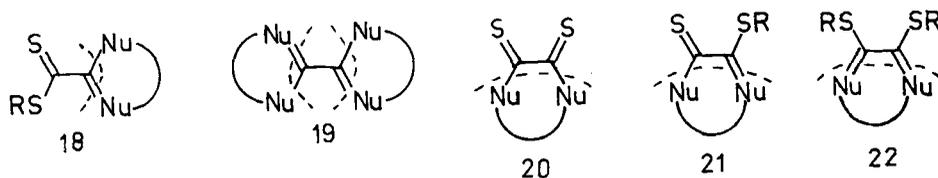


bei der Umsetzung des Tetrathioesters (**1d**) mit den Nucleophilen Li_2S oder $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ und nachfolgender Alkylierung ein Reduktionsprodukt von **1d**²⁶ des Typs **16b** und mit Grignardreagenzien nach der Hydrolyse Verbindungen des Typs **16a**.¹¹

Natriummethylat reagiert mit **1d** letztlich zum Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**4d**)¹⁶ und primäre aliphatische Amine geben Dithiooxamide.^{10,14,16,31}

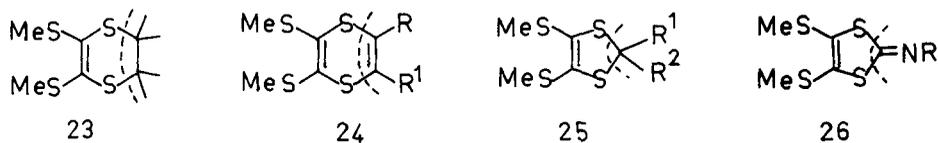
Mit Ammoniak entsteht ein breites Produktspektrum, in dem ein Reduktionsprodukt von **1d**, der Methylthio-dithioessigsäuremethylester (**17**), nachweisbar ist.¹⁰ Zur Umsetzung von **1d** mit Triphenylphosphin siehe.³¹

Die Umsetzung des Tetrathiooxalsäuredimethylesters mit Bis-Nucleophilen kann zu verschiedenartigen Heterocyclen führen. Bisher liegen aber noch keine Ergebnisse vor. Fungiert der Tetrathiooxalsäureester **1d** als C_1 -Synthesebaustein, so entstehen heterocyclische Dithiocarbonsäureester **18**. Diese bereits auf anderem Wege^{32,33,34} hergestellten Verbindungen erweisen sich als wertvolle Substanzen für Folgereaktionen. Die nochmalige Umsetzung mit einem weiteren Bis-Nucleophil führt zu den Bis-Heterocyclen **19**.^{7,35} Zum anderen kann der Tetrathiooxalsäureester **1d** bei diesen Umsetzungen mit Bis-Nucleophilen ein C_2 -Baustein sein. In den Strukturen **20**, **21** und **22** ist der Reaktionsweg durch die gestrichelte Linie markiert.



Demgegenüber haben Reaktionen des Tetrathiooxalsäureesters **1d** mit Mono- oder auch Bis-Elektrophilen nur untergeordnete präparative Bedeutung, da bereits monofunktionelle Dithioester mit Elektrophilen mitunter uneinheitliche Reaktionen eingehen.¹² Die primär entstehenden Alkylierungs- oder Acylierungszwischenstufen liefern in der Regel bis heute meist ungeklärte Produkte bzw. neigen zur Rückbildung der Thiocarbonylgruppe.²⁰

Cycloadditionen Der Tetrathiooxalsäuredimethylester (**1d**) zeigt eine ausgeprägte Tendenz, als 4π -System ("Dithiabutadien") mit unterschiedlichen Dienophilen $[4 + 2]$ -Cycloadditionen einzugehen, wobei Dihydro-1,4-dithiine **23** entstehen.^{28,36} Bei diesen Cycloadditionen werden die beiden ursprünglich electrophilen Thiocarbonyl-C-Atome des Tetrathioesters **1d** Glied eines elektronenreichen Olefins und damit nucleophil. Es ist dies eine elegante Methode zur Synthese von Tetra(alkylthio)ethylenen.



Mit ringgespannten Doppelbindungen des Norbornadiens und Norbornens erfolgt diese Cycloaddition bereits bei Raumtemperatur. Aber auch Methylencyclobutan, Cyclopenten und Cyclohexen sowie 1-Penten, Styren und Allylchlorid, Cyclo-

octatetraen, Cycloheptatrien, verschiedene Pentafulvene und 1,4-Naphthochinon reagieren mit Tetrathiooxalsäuredimethylester (**1d**) in meist glatter [4 + 2]-Cycloaddition.³⁶ Als Arbeitsregel kann gelten, daß elektronenreiche Olefine gute Dienophile bei dieser Diels-Alder-Reaktion mit Tetrathiooxalsäuredimethylester (**1d**) sind. Schon bei Raumtemperatur wird eine hohe Reaktivität beobachtet. Sie steigt in der Reihenfolge Dihydropyran, Ethylvinylether, Piperidinocyclohexen an. Letzteres reagiert innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur.

Mit elektronenarmen Olefinen geht der Tetrathioester **1d** merklich langsamer Cycloadditionsreaktionen ein, z.B. mit Maleinsäureanhydrid und Acrylnitril. Tetracyanoethylen reagiert nicht.

Auch mit den Acetylenen 1-Pentin, Propargylchlorid und Phenylacetylen erfolgt eine nur langsame Reaktion zu den entsprechenden Cycloadditionsprodukten **24** (1,4-Dithiine).^{28,36a}

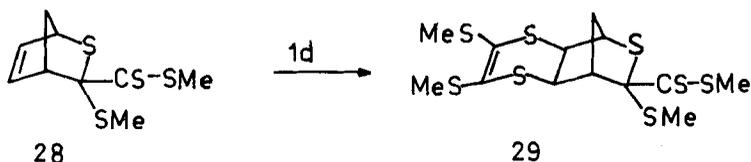
Der Tetrathiooxalsäuredimethylester **1d** verhält sich auch gegenüber aliphatischen und aromatischen Diazoverbindungen sowie den wesentlich weniger reaktiven Diazocarbonylverbindungen als 4 π -System und reagiert unter N₂-Abspaltung glatt zu 1,3-Dithiolen (**25**).³⁷

Auch Alkylditriphenylphosphorane (z.B. mit R¹, R² = Me, Ph, COOEt, CN) cyclisieren mit **1d** zu 1,3-Dithiolen (**25**).³⁸

Bei aliphatischen und aromatischen Isocyaniden erfolgt mit dem Tetrathioester **1d** bereits bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute [4 + 1]-Cycloaddition zu 2-Imino-1,3-dithiolen (**26**).^{30,39a} Gegenüber verschiedenen Reaktionspartnern vermag der Tetrathiooxalsäuredimethylester (**1d**) auch als 2 π -System zu wirken.²⁸ So entsteht beispielsweise mit 2,3-Dimethylbutadien das Dihydrothiin (**27**).^{36a,39b} Auf diese Weise gelingt die Einführung eines C-S-Strukturelementes in einen 6-Ring, wobei hochreaktive Dithiocarbonsäureester der Hydrothiin-Reihe zugänglich werden.



Mit Cyclopentadien bleibt die Umsetzung nicht auf der Stufe des zunächst gebildeten Thiabicycloheptens **28** stehen. Vielmehr reagiert dieses mit dem 4 π -System eines weiteren Moleküls des Thioesters **1d** zu **29**.^{36a}

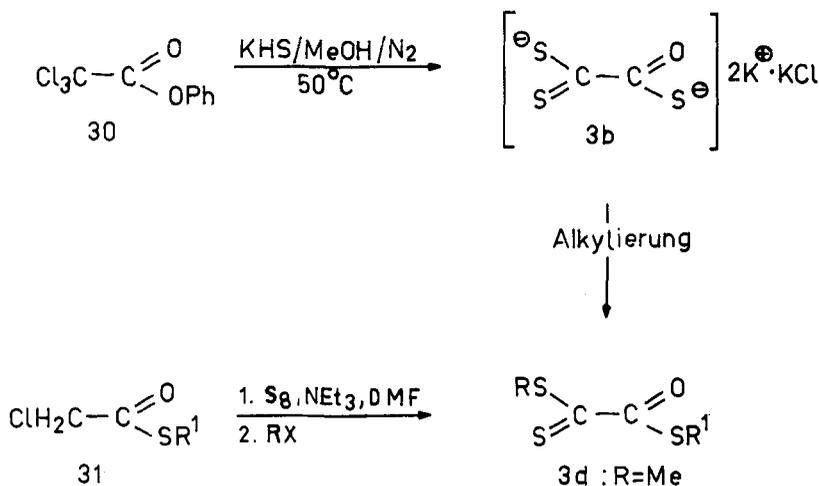


Insgesamt erweist sich der Tetrathiooxalsäuredimethylester **1d** als ein hochreaktives 4 π - bzw. 2 π -System für Cycloadditionen, das übrigens schon mit sich selbst (z.B. zu **13**) zu reagieren vermag. Infolge der geringeren Resonanzstabilisierung des Dithiabutadiensys-

tems von **1d** gegenüber von **4d** (Dithionoester) zeigt **1d** eine höhere Reaktivität in Cycloadditionsreaktionen.²⁸

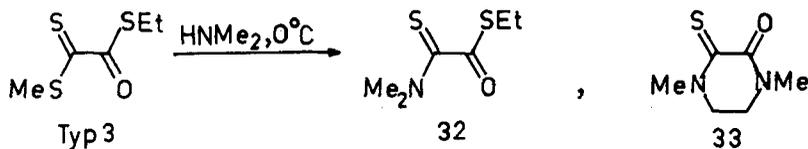
Trithiooxalsäuren und Trithiooxalsäure-ester 2,3

(1) *Darstellung* Die Trithiooxalsäuren **2a** und **3a** sind Tautomere und in freier Form unbekannt. In Salzen liegt die Säure in der Struktur **3** vor. So kann ein mit Kaliumchlorid in tiefgelben Prismen kristallisierendes Dikaliumsalz **3b** durch Sulphydrolyse von Trichloressigsäurephenylester (**30**) gewonnen werden.⁴⁰ Dieses Salz ist alkylierbar, z.B. mit Methyljodid zu Trithiooxalsäure-S,S-dimethylester (**3d**).⁴¹ In Analogie zur Darstellung von **5** werden die Trithioester (**3f**) auch durch baseninduzierte Thiolierung von Chloressigsäurethioestern (**31**) und nachfolgende Alkylierung erhalten.^{35,42}



Die isomeren Trithiooxalsäure-O,S-dialkylester (**2**) sind noch unbekannt. Versuche, diese Ester aus Chloressigsäurethionestern durch Oxidation mit Schwefel analog Formelreihe 5.13 darzustellen, lieferten lediglich Produktgemische, aber kein **2**.³⁵

(2) *Eigenschaften und Reaktionen* Trithiooxalsäure-S,S-dialkylester (**3f**) sind feste oder ölige, violette Substanzen von unangenehmem Geruch (**3f**; R = Me; R¹ = Et; λ_{max} 555 nm (log ϵ 1.60) in CH₂Cl₂). Zur Kristallstruktur und zur Zuordnung des IR-Spektrums von **3b** bzw. **3d** vgl.^{41,72} Über ESR-Spektren siehe.⁸ Mit Nucleophilen erfolgt vorrangig Umsetzung an der Dithioestergruppierung der Trithioester **3f**. Man kann dies für selektive Reaktionen nutzen. Beispielsweise entsteht mit Dimethylamin aus **3f** bei 0°C 1,2-Dithiooxalsäure-S-ethylesterthioamid (**32**).³⁵ Bei höherer Temperatur

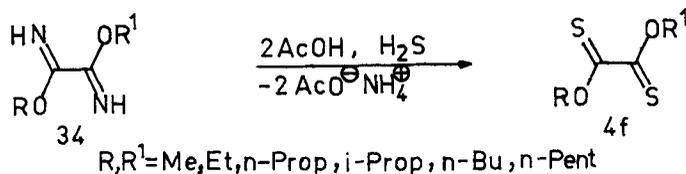


treten beide Estergruppen in Reaktion, dies besonders gut, wenn sich 5- oder 6-Ring-Heterocyclen ausbilden können. So reagiert *N,N*-Dimethyl-ethylendiamin mit Tri-thioester **3f** unter Bildung von *N,N*-Dimethyl-1,4-piperazin-2-on-3-thion (**33**).³⁵

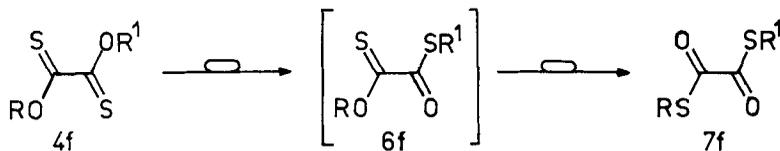
Dithiooxalsäuren und Dithiooxalsäure-ester 4–7

(1) 1,2-Dithiooxalsäure und -O,O-ester des Typs 4

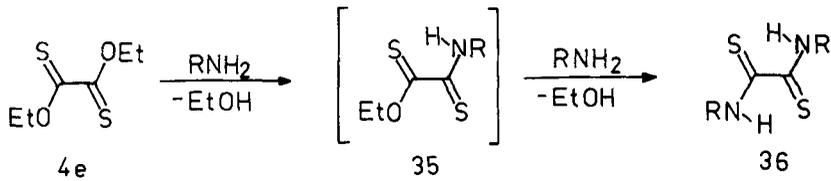
(1.1) *Darstellung* Die freie 1,2-Dithiooxalsäure (**4a**) stabilisiert sich zur tautomeren Form **7a**.^{56,57} Nach anfänglich erfolglosen Versuchen¹⁵ sind die 1,2-Dithiooxalsäureester (**4f**) heute gut zugängliche Substanzen⁴³ mit einer interessanten Folgechemie. Zur Darstellung werden die aus Dicyan erhältlichen Oxaldiimidsäureester (**34**) in Ether unter Zusatz von zwei Äquivalenten Essigsäure sulphydrolisiert. Die 1,2-Dithioester **4f** entstehen in guten Ausbeuten.⁴³



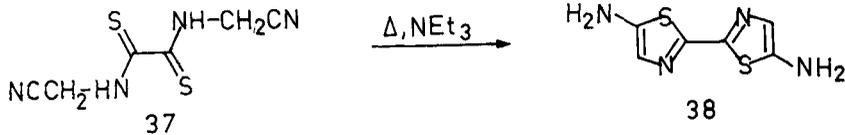
(1.2) *Eigenschaften und Reaktionen* Die Dithioester **4f** sind unangenehm riechende und an der Luft rauchende dunkelbraune Öle (**4e**: λ_{max} (log ϵ) 526 nm (0.68), 393 nm (2.25) in Isooctan). Sie lagern sich bei Anwesenheit von Basen in die entsprechenden 1,2-Dithiooxalsäure-S,S-ester (**7f**) um.⁴³



(1.2.1) *Umsetzung mit Nucleophilen* Bei der Reaktion des 1,2-Dithioesters **4e** mit Nucleophilen ist das primäre Additionsprodukt nicht faßbar. In der Regel erfolgt Rückbildung beider Thiocarbonylgruppen unter Abspaltung des dem Ester zugrunde liegenden Alkohols. So reagiert der 1,2-Dithiooxalsäure-O,O-diethylester (**4e**) leicht mit Aminen, wobei der Reaktionsablauf nicht nur von der Art des Amins, sondern auch der Temperatur und dem verwendeten Lösungsmittel abhängt. Bei geeigneter Reaktionsführung entstehen unter Substitution der Alkoxyreste *N,N'*-substituierte Dithiooxamide (**36**). Ammoniak und primäre Amine setzen sich bereits bei 0 °C mit **4e** zu Dithiooxamiden um.⁴⁴ Das Monothioamid **35** ist unter den Bedingungen nicht zu fassen. Selbst bei –50 °C und Einsatz von nur einem Äquivalent primärem Amin entsteht das Dithiooxamid **36**.⁴⁴



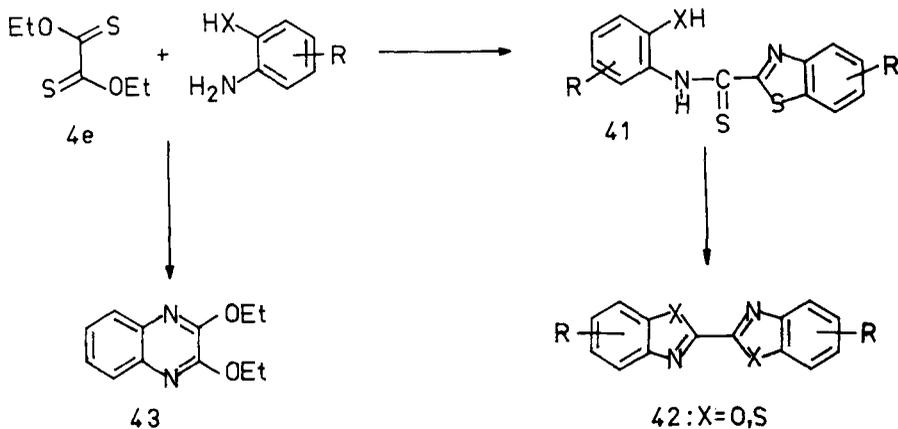
Setzt man als primäres Amin Aminoacetonitril ein, so erhält man ein *N,N'*-Bis-cyanomethyl-dithiooxamid (**37**), das sich durch Basenkatalyse zu 5,5'-Diamino-2,2'-bithiazol (**38**) cyclisieren läßt.⁴⁴



Die Umsetzung des 1,2-Dithioesters **4e** mit primären aromatischen Aminen verläuft in konzentrierter etherischer Lösung mit guten Ausbeuten zum jeweiligen Dithiooxamid (**36**). In ethanolischer Lösung und bei stärkerer Verdünnung entsteht dagegen unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff der entsprechende Monoiminoester **39** bzw. der Diiminoester **40**.⁴⁴

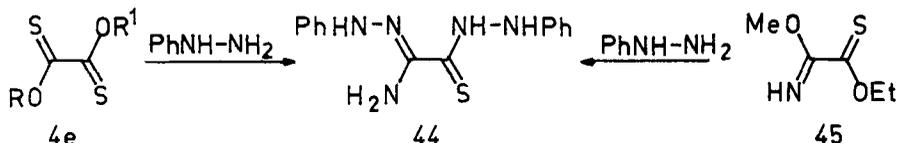


Mit Aminophenolen und Aminothiophenol reagiert der Dithioester **4e** unter Bildung von 2,2'-Bisbenzazolylen **42**. Beim Einsatz von Aminophenolen kann die Zwischenstufe **41** isoliert werden.⁴⁴



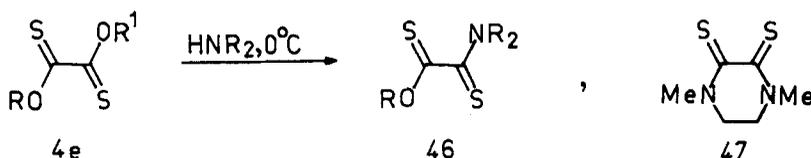
o-Phenylendiamin setzt sich in hoher Ausbeute zum 2,3-Dialkoxychinoxalin **43** um. Im Gegensatz zur analogen Reaktion von Oxalsäureestern entsteht dabei kein Fluorflavin und auch kein 2,2-Bisbenzimidazol, vgl.⁴⁵

Bei der Umsetzung des Dithionesters **4e** mit Phenylhydrazin wird weder Dithiooxalsäurediphenylhydrazid **36** (R = NHPh) noch der Diphenylhydrazono-oxalsäuredialkylester **40** (Ar = NHPh) erhalten. Vielmehr entsteht mit hoher Ausbeute

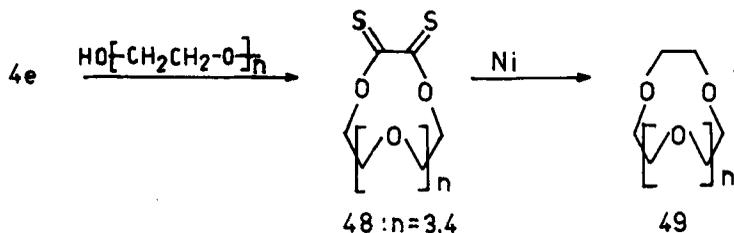


das Hydrazino-thiocarbonylformamidrazon **44**, wobei von den erforderlichen drei Molekülen Phenylhydrazin eines im Verlauf der Reaktion reaktiv gespalten werden muß **44** bildet sich auch bei der Umsetzung von **45** mit Phenylhydrazin.⁴⁶

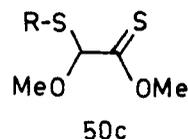
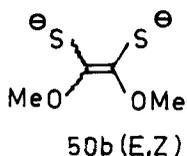
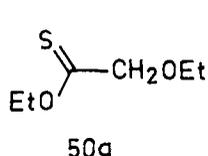
Bei der Umsetzung des 1,2-Dithiooxalsäureesters (**4e**) mit sekundären Aminen sind z.B. bei 0 °C in wasserfreiem Ether die Monosubstitutionsprodukte **46** isolierbar.⁴⁴ Unter den gleichen Bedingungen entsteht mit einem Mol *N,N'*-Dimethylethylendiamin in Analogie zur Umsetzung des Trithioesters **3f** zu **33** der Cyclus **47**.³⁵ Bei höherer Temperatur und mit zwei Äquivalenten des sekundären Amins resultieren tetrasubstituierte Dithioamide **36** (R = H).



Der 1,2-Dithiooxalsäure-*O,O*-diethylester (**4e**) kann in Gegenwart von Alkoholat und einem Molekularsieb mit Polyglykolen zu cyclischen Estern **48** (R¹, R² = -(C₂H₄O)_n-) umgesetzt werden.⁴⁷ Diese **48** lassen sich, wie übrigens auch **4e** selbst,⁴⁸ reaktiv desulfurieren. Man erhält so aliphatische Kronenether **49**.⁴⁷

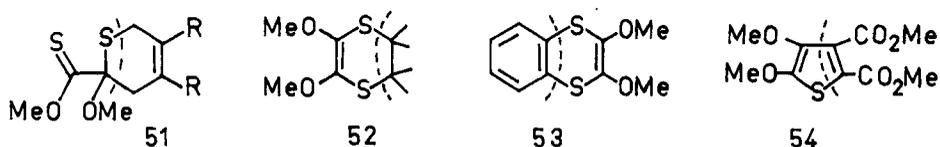


Bei der Einwirkung von S- und C-Nucleophilen auf die Dithionester **4f** entstehen Reduktionsprodukte. So werden mit H₂S unter Schwefelabspaltung 2-Alkoxythioessigsäureester (**50a**),⁴³ mit Natriumphenylmethanthiolat die 1,2-Dimethoxyethen-1,2-dithiolate (*E,Z*) (**50b**)¹¹ sowie mit Grignard- und Organolithiumverbindungen unter thiophilem Angriff Primärprodukte, die sich zu **50c**¹¹ hydrolysieren lassen, erhalten.



(1.2.2) *Umsetzung mit Olefinen* Der Dithiooxalsäureester **4d** kann wie der Tetrathioester **1d** mit geeigneten Reaktionspartnern als 2π - oder auch als 4π -Komponente reagieren.^{28,49}

So fungiert der Dithioester **4d** als 2π -System an einer der beiden Thiocarbonylgruppen bei der Umsetzung mit 2,3-Dimethylbutadien, Cyclopentadien und den ringgespannten Bindungen des Quadricyclans.⁴⁹ Dabei entstehen Cycloaddukte des Typs **51** mit einer Monothiocarbonsäure-*O*-ester-Gruppierung.

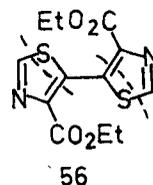
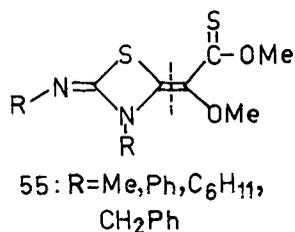


Als 4π -System reagiert der Dithioester **4d** bei der Umsetzung mit den energiereichen Doppelbindungen von Norbornen und -derivaten, Cyclopropan und Benzvalen, wobei Dihydro-1,4-dithiine **52** gebildet werden.⁴⁹ Bei üblichen $[4 + 2]$ -Cycloadditionen ist der Dithioester **4d** ein reaktionsträges Heterodien.⁴⁹ Er reagiert weder mit Tetra-cyanoethylen, Acrylnitril, Fumar- und Acrylester oder Maleinsäureanhydrid noch mit Ethylvinylether oder Dihydropyran.

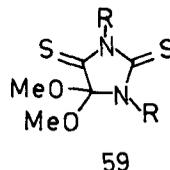
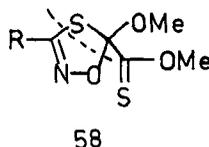
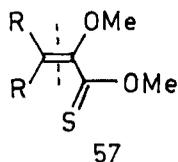
Zur Umsetzung von Enaminen mit **4d**, die zu unbeständigen Ölen komplexer Natur führt, vgl.⁴⁹

Mit normalen Alkinen, wie Phenylacetylen, bildet der Dithioester **4d** ebenfalls kein Cycloaddukt. Dagegen reagieren die aktiveren Dreifachbindungen des Dehydrobenzens und Acetylendicarbonsäuredimethylesters zum Benzo-1,4-dithiin **53** bzw. durch Entschwefelung des primären Dithiins zum Thiophenderivat **54**.⁴⁹

(1.2.3) *Umsetzung mit Dipolen* Isocyanide liefern mit dem Dithioester **4d** nach mehrtägigem Kochen in CCl_4 Produktgemische, wobei aber als Hauptprodukt stets das 1,3-Thiazetidin **55** auftritt.^{39a} Der Bildungsmechanismus ist bisher nicht geklärt. Der CH-acide Isocyanessigester reagiert mit dem Dithioester **4d** in Gegenwart von katalytischen Mengen Natriumcyanid zum Bithiazolyl **56**.³⁰



Im Gegensatz zum Tetrathiooxalsäureester **1d** setzt sich der Dithiooxalsäureester **4d** nicht mehr mit Diazocarbonylverbindungen um. Mit aliphatischen und aromatischen Diazoverbindungen entstehen Produktgemische.³⁷ In keinem Falle bildet sich ein durch intramolekularen Ringschluß mögliches 1,3-Dithiol. Lediglich 2-Diazopropan reagiert relativ einheitlich mit dem Dithioester **4d** und liefert nach thermischer Zersetzung von primär entstehenden diastereomeren Bis-1,3,4-thiadiazolinen einen Thiocrotonsäure-*O*-methylester **57**.³⁷



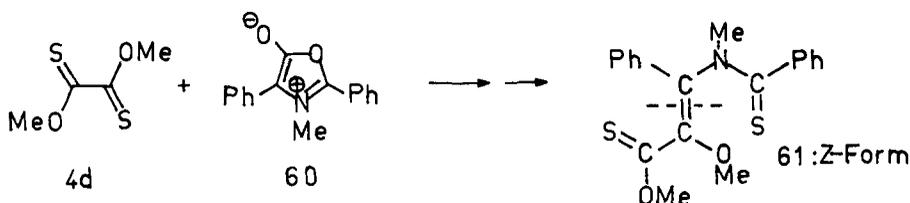
Der Dipol Phosphoryliden bildet mit dem Dithioester **4d** den 2-Methoxy-thioacrylsäureester (Typ **57**).³⁸ Carbodiimide reagieren mit **4d** zu Imidazolidindithionen **59**.⁵⁰

1,3-Dipolare Cycloadditionen von Thiooxalestern **4d** mit Nitriloxiden führen zu den Heterocyclen **58**.⁵¹

Der reaktive 1,3-Dipol Phenylazid setzt sich unter milden Bedingungen mit dem Dithioester **4d** quantitativ unter Abspaltung von Stickstoff und Schwefel zum Anilinothiooxalsäure-*O,O*-dimethylester **39**^{39b} um. **39** ist auch direkt aus **4d** mit Anilin erhältlich.⁴⁴

Weniger reaktive Azide, wie Benzoylazid, Methoxycarbonylazid, Methansulfonylazid oder Trimethylsilylazid reagieren nicht.^{39b}

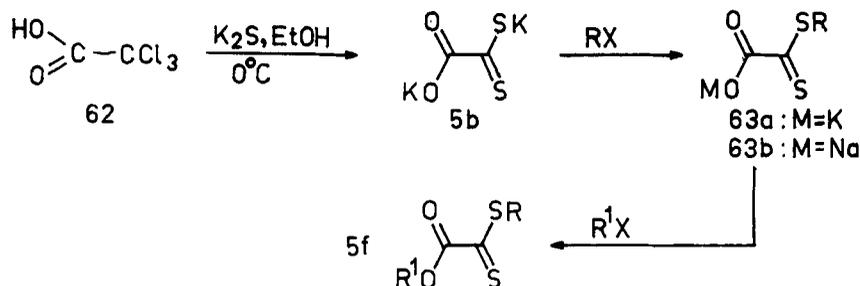
Mit dem mesoionischen Oxazolone **60** bildet der Dithioester **4d** bei Raumtemperatur zunächst ein [2 + 3]-Cycloaddukt, das nach CO₂-Abspaltung und Ringöffnung den isolierbaren Thioacrylsäureester **61** bildet.^{39b} Weniger reaktive mesoionische Heterocyclen, z.B. 2,4-Diphenyl-1,3-dithiolium-5-olat, setzen sich auch unter drastischen Bedingungen nicht um.^{39b}



(2) 1,1-Dithiooxalsäure und -ester des Typs 5

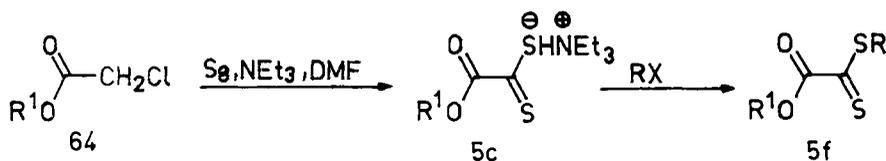
(2.1) *Darstellung* Salze der 1,1-Dithiooxalsäure (**5a**) und deren Ester **5f** sind heute präparativ einfach zugänglich. So ist 1,1-Dithiooxalsäure (**5a**) als Kaliumsalz **5b** (M = K) aus Trichloressigsäure (**62**) und Kaliumsulfid erhältlich.^{40a} Einzelheiten über weitere Salze **5b**⁷³ und physikochemische Untersuchungen an **5b**^{72,73} in der Original-literatur.

Das Dikaliumsalz **5b** läßt sich an der nucleophilen Thiolgruppe unter Bildung des Halbesters **63a** alkylieren. Diese Halbesters-K-Salze **63a** oder besser die über die Stufe der freien Säuren in reiner Form erhältlichen reaktiveren Natriumsalze **63b** liefern in Hexa-

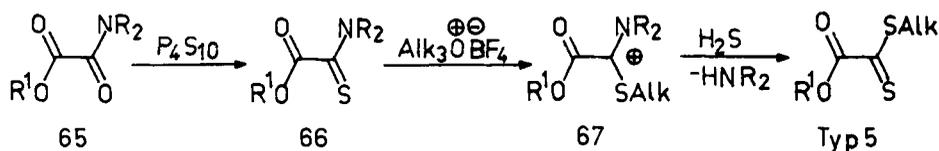


methylphosphorsäuretriamid mit weiterem Alkylhalogenid 1,1-Dithiooxalsäurediester **5f**.⁵² Zur Darstellung von 1,1-Dithioestern mit gleichem Alkylrest (**5f**) ($\text{R}^1 = \text{R}$) kann das Dikaliumsalz **5b** in HMPT auch zweifach alkyliert werden. Mit sperrigen Alkylierungsmitteln, z.B. Cyclohexyl- oder *t*-Butyliodid, versagt diese Alkylierung.⁵²

Einfacher noch sind 1,1-Dithiooxalsäureester (**5f**) aus Monohalogenessigsäureestern zugänglich. So entsteht durch Oxidation von Chloressigsäureestern (**64**) mit elementarem Schwefel und Triethylamin in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel (DMF, DMSO) im Reaktionsgemisch zunächst eine Dithiosäure **5c**, die sich durch Zugabe eines Alkylierungsmittels in einen 1,1-Dithiooxalester (**5f**) umwandeln läßt. Die Herstellung wird vorteilhaft als Eintopfverfahren durchgeführt.^{35,42}

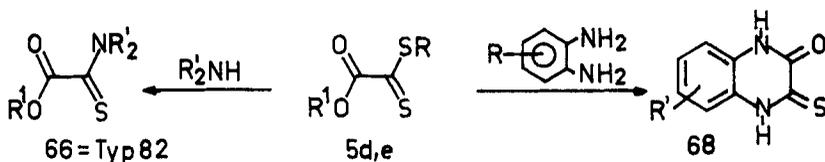


Darüber hinaus sind 1,1-Dithiooxalsäureester (**5f**) aus Oxalesteramiden **65** über die Stufen Oxalesterthioamid **66** und Iminiumsalz **67** darstellbar,⁵³ doch kann dieser Weg nicht mit den vorstehend beschriebenen Synthesen aus Halogenessigsäurederivaten konkurrieren.

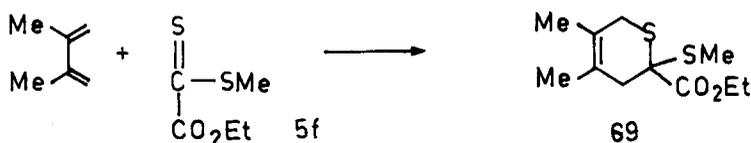


(2.2) *Eigenschaften und Reaktionen* Die 1,1-Dithiooxalester (**5f**) sind tiefrote, übelriechende Öle (**5**; $\text{R} = \text{Me}$; $\text{R}^1 = \text{Et}$: λ_{max} 513 nm ($\log \epsilon$ 1,19) in CH_2Cl_2). Sie lassen sich elektrochemisch zu Radikal-Anionen reduzieren.^{8,52}

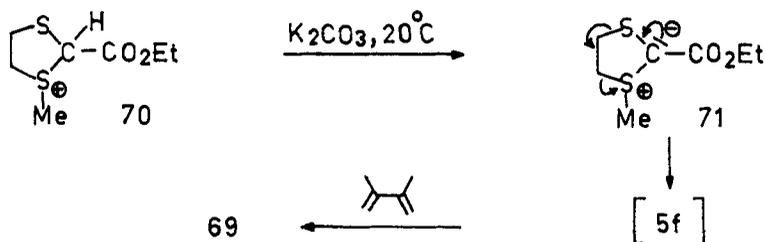
1,1-Dithiooxalester (**5f**) werden von Nucleophilen erwartungsgemäß primär an der Dithioestergruppe angegriffen. Mit einem Mol Amin gehen sie in Oxalsäureesterthioamide **66** über.³⁵ Mit bifunktionellen *o*-Phenylendiaminen entstehen Chinoxalin-2-on-3-thione (**68**).^{7,54}



Im Gegensatz zum Tetrathiooxalsäuredimethylester (**1d**) ist über Cycloadditionen mit 1,1-Dithiooxalsäureestern **5f** nur wenig bekannt. So entsteht in Analogie zur Umsetzung von **1d** (\rightarrow **27**) bei der Umsetzung mit Dimethylbutadien der Hydrothiincarbonsäureester **69**.⁵⁵ Hier nimmt der Thioester **5f** als 2π -System an der 6-Ringbildung teil. Bildet



man aus **70** in Anwesenheit von Dimethylbutadien das Dithiolaniumylid **71**, so erhält man gleichfalls das Cycloaddukt **69** in 75%-iger Ausbeute. Dies läßt auf ein 1,1-Dithioester-Intermediat **5f**, das durch Cycloreversion von **71** entsteht, schliessen.⁵⁵



Diese Cycloaddition gilt für alle bisher untersuchten Thionoxalsäureester. So führt der Thionoester **1d** zur Dithiocarbonsäureestergroupierung **27**, der Thionoester **4d** zum Thiocarbonsäure-*O*-ester **51** und der Thionoester **5f** zum Carbonsäureester **69**. Eine gleichartige Umsetzung ist auch von **3f** zu erwarten.

(3) 1,2-Dithiooxalsäuren und -ester des Typs 6 bzw. 7

Die Dithiooxalsäuren **6a** und **7a** sind tautomer. Das Gleichgewicht liegt wie bei anderen Monothiocarbonsäuren weitestgehend auf der Seite der Thiol-Form.

Auch über die von der 1,2-Dithiooxalsäure **6a** abgeleiteten 1,2-Dithiooxalsäure-*O,S*-diester (**6f**) ist bisher nichts bekannt. Der Strukturtyp **6f** ist aber Zwischenstufe bei der Umlagerung der 1,2-Dithiooxalsäure-*O,O*-diester **4** in die 1,2-Dithiooxalsäure-*S,S*-diester (**7**).⁴³

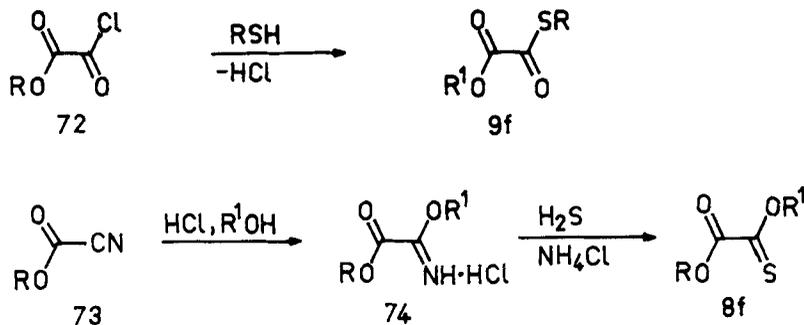
1,2-Dithiooxalsäure **7a** bzw. die Salze **7b** sind dagegen lange bekannt,^{40a,56,57} strukturell gut untersucht^{57,72} und in jüngster Zeit in zahlreiche anorganische Komplexe überführt worden.^{58,59,60,61,62,63}

Bekannt sind auch Halbestere des Typs **7**.^{40b,57,72,74,75} Die Dithiooxalsäure-*S,S*-dialkylester (**7f**) werden vorteilhaft aus Oxalylverbindungen (Oxalylchlorid, Oxalsäureestern

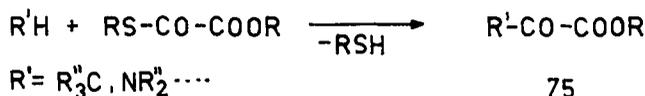
u.ä.) und Thiolen oder durch Alkylierung von **7a** bzw. **7b** dargestellt.^{8,53,64,76} Auch cyclische Dithiooxalsäure-*S,S*-diester, z.B. 2-Thioxo-1,3-dithiolan-4,5-dion (Oxalyltrithiocarbonat),^{65,66,67,68} 2-Diarylmethylen-1,3-dithiolan-4,5-dione⁶⁹ und Dialkyl-1,3-dithiolan-4,5-dione,⁷⁰ sind aus Oxalylchlorid darstellbar. Über Strukturuntersuchungen^{72,74,76} und Folgereaktionen^{35,86} siehe die angegebene Literatur.

Monothiooxalsäure und Monothiooxalsäure-ester 8,9 Von den beiden möglichen Monothiooxalsäuren **8a** und **9** existiert nur die Thiolform **9a**.^{40a}

Dagegen sind die zugehörigen Ester **8f** und **9f** beider Formen beständig. Auch ein Halbesther von **9** (R = Me; R¹ = K) ist bekannt.⁷⁵



Die Monothioester **9f** sind aus Alkoxylylchlorid (**72**) und Thiolen,^{53,64} die Monothiooxalsäureester **8f** aus Cyanameisensäureestern (**73**) durch Alkoholaddition und anschließende Sulphydrolyse von **74** zugänglich.⁵³ Die höchsten Ausbeuten werden bei der Darstellung des Isopropylester **8f** (R¹ = *i*-Pr) erzielt. Darüber hinaus können sekundäre Oxalester-halbamide *O*-alkyliert und ohne Isolierung durch Sulphydrolyse in **8f** überführt werden.⁵³ Bei den Monothiooxalsäure-*O,S*-diestern (**9f**) handelt es sich um aktivierte Oxalsäureester mit gesteigerter Reaktivität an der Thiolestergruppierung. Mit Hilfe dieser Ester **9f** kann daher der Rest ROOC-CO in entsprechende nucleophile Substrate eingeführt werden (\rightarrow **75**).



Über Umsetzungen des Monothioesters **8f** ist nur wenig bekannt. Der Isopropylester **8f** cyclisiert mit *o*-Phenylendiamin zum (1*H*)-3-Isopropoxychinoxalin-2-on (**76**) und mit *o*-Aminothiophenol zum Benzothiazol-2-carbonsäure-ester (**77**).⁷¹

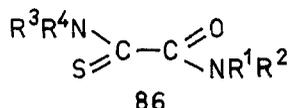
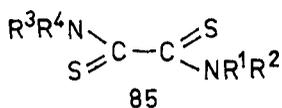
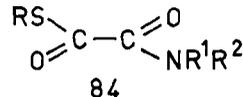
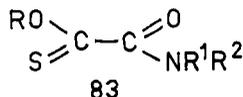
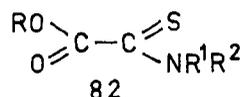
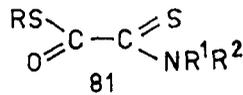
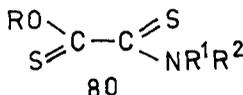
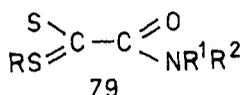
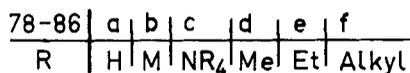
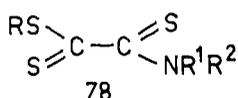


An Hand bisher durchgeführter aber nur vereinzelt publizierter Umsetzungen kann man als Arbeitsregel ableiten, daß die 1,1-Dithiooxalsäurediester (**5**) bei der Umsetzung

mit Nucleophilen reaktiver sind als die Monothiooxalsäure-*O,S*-diester (**9**) und Monothiooxalsäure-*O,O*-diester (**8**). Vgl. Lit.¹², S. 235.

THIOOXALSÄURE-ESTER-AMIDE UND THIOOXALSÄUREDIAMIDE

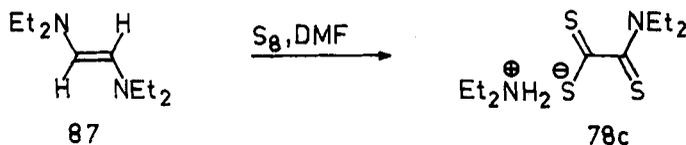
Im vorliegenden Kapitel werden Synthesen und Reaktionen der Trithio- **78**, Dithio- **79**, **80**, **81** und Monothiooxalsäure-ester-amide **82**, **83**, **84** sowie von Dithio- **85** und Monothiooxalsäure-diamiden **86** behandelt.



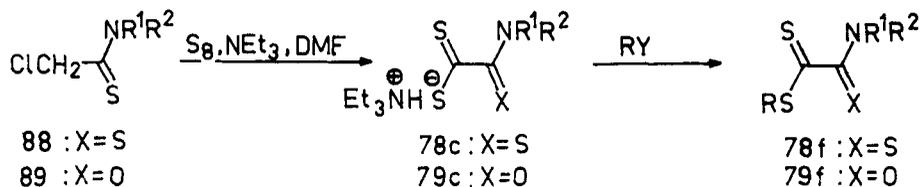
$\text{R}^1 - \text{R}^4 = \text{H, Alkyl, Aryl}$

Trithiooxalsäure-amide und -ester-amide (78)

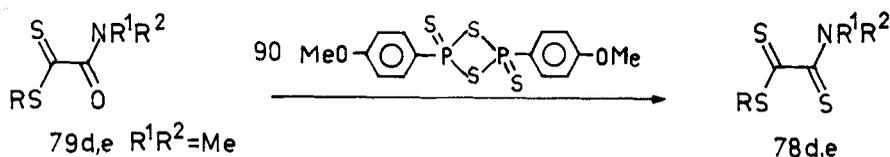
Die freien Säuren von **78** wurden bisher nicht isoliert. Bekannt sind dagegen Ammoniumsalze. So entsteht beim Rühren von 1,2-Bis(diethylamino)-ethen (**87**) mit drei Äquivalenten Schwefel in DMF ein stabiles Ammoniumsalz **78c**.⁷⁷



Durch Oxidation von *N,N*-Diphenyl-chlorthioacetamid (**88**) mit Schwefel in Anwesenheit von Aminen bilden sich gut isolierbare, stabile Ammoniumsalze des Typs **78c**, die mit beliebigen Alkylierungsmitteln leicht in entsprechende Ester **78f** überführbar sind.⁷⁸



Man gelangt bei analoger Umsetzung von *N*-unsubstituiertem Chlorthioacetamid auch zum Typ **78d**, wenn man kleine Ansätze wählt und schnell aufarbeitet.⁸⁴ Vgl. ^{35,78} Die Trithiooxalesteramide **78d,e** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}$) wurden durch Umsetzung der sauerstoffanalogen Amide **79d,e** mit dem in letzter Zeit sehr erfolgreich angewendeten Thionierungsreagens 2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-2,4-dithiooxo-1,3,2,4-dithiaphosphetan (Lawesson-Reagenz) **90** erhalten.⁷⁹



Die Salze **78c** sind wie die Ester **78f** rote kristalline Verbindungen.⁷⁸

78c; $\text{R} = \text{Et}$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}$: $\lambda_{\text{max}} 368 \text{ nm}$ ($\log \epsilon 3,80$) in CH_2Cl_2 .

78f; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}$: $\lambda_{\text{max}} 345 \text{ nm}$ ($\log \epsilon 3,10$) in CH_2Cl_2 .

Bis auf ESR-spektroskopische Untersuchung der durch Reduktion erhältlichen Radikalanionen von **78**^{8,79} ist die Chemie der Trithio-oxalsäure-ester-amide **78** bisher weitgehend unbekannt. Es sei angemerkt, daß die Struktur **78** auch über die Thioamidfunktion in Ringsysteme eingebunden sein kann. So sind z.B. Benzthiazol-2-dithiocarbonsäureverbindungen³⁴ und 1,3,4-Thiadiazol-2-dithiocarbonsäureester⁸⁰ gut darstellbar.

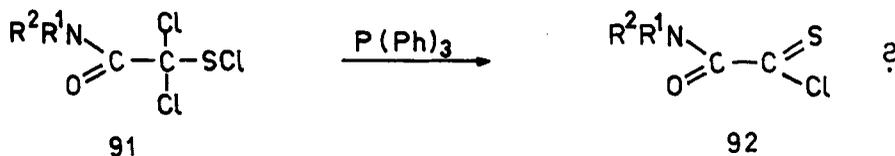
Dithiooxalsäure-amide und -ester-amide **79**, **80**, **81**

(1) 1,1-Dithiooxalsäure-amide und -ester-amide (**79**)

(1.1) *Darstellung* Die freien Säuren **79a** wurden bisher nicht isoliert. Ammoniumsalze **79c** sind Zwischenstufe bei der Darstellung der entsprechenden 1,1-Dithiooxalsäure-1-ester-amide (**79d-f**), die durch baseninduzierte Oxidation von α -Chloracetamiden (**89**) mit Schwefel und nachfolgende Alkylierung erhalten werden.^{35,42} Diese Synthese erweist sich als sehr leistungsfähig, da sie mit beliebigen und meist leicht zugänglichen **89** gute Ausbeuten liefert.

Die Ammoniumsalze **79c** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}$ und $\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = 2\text{-Cl-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) sind bei dieser Synthese bequem als kristalline Verbindungen abtrennbar und können daher mit verschiedensten Alkylierungsmitteln in Dithioester **79f** überführt werden.^{35,84}

Die Angabe, daß bei der Umsetzung von Carbamoyldichlormethansulfonylchloriden (**91**) mit Triphenylphosphin 1-Thionoxalsäurechlorid-2-amide (**92**) entstanden sein sollen,⁸¹ erscheint aufgrund der angegebenen Farbe zweifelhaft.

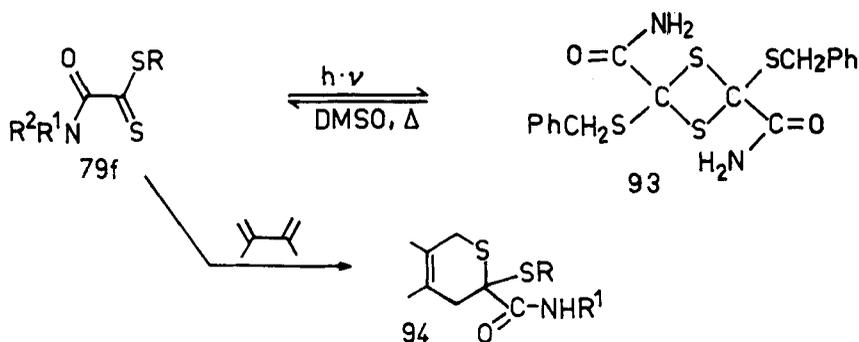


(1.2) *Eigenschaften und Reaktionen* 1,1-Dithiooxalsäureester-amide (**79d**) sind stabile orangefarbene ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl}$) bis tiefrote ($\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{H, Alkyl, Aryl}$) Öle oder Feststoffe.

79d; $\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{H, Alkyl, Aryl}$: $\lambda_{\text{max}} 522 \text{ nm}$ ($\log \epsilon 1,70 \pm 0,35$) in CH_2Cl_2 .

79d; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl}$: $\lambda_{\text{max}} 485 \text{ nm}$ ($\log \epsilon 1,60 \pm 0,1$) in CH_2Cl_2 .

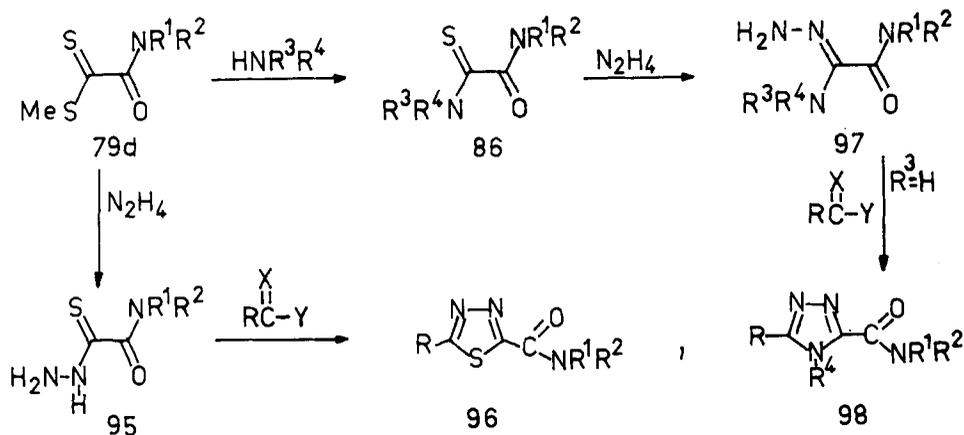
Eine Besonderheit in der Reihe der 1,1-Dithiooxalester-amide weist **79f** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$), ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) auf. Bei Lichteinwirkung geht dieser rote Ester in ein farbloses und schwerlösliches [2 + 2]-Cycloaddukt **93** über, das sich durch leichtes Erwärmen in DMSO in **79f** zurückverwandeln läßt.³⁵ **93** wird in Übereinstimmung mit Dimerisierungen von anderen Thiocarbonylverbindungen, z.B. α -Thiooxo-carbonsäureestern⁸², als 1,3-Dithietan formuliert.



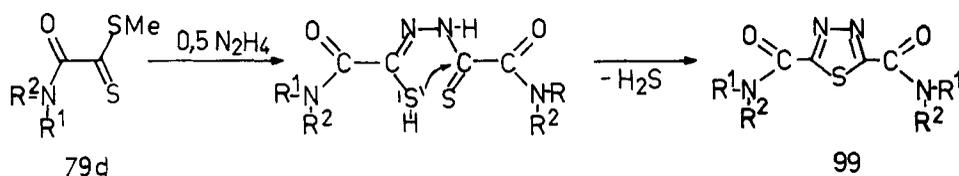
N-Monosubstituierte **79d** ($\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{H, Alkyl, Aryl}$) reagieren sehr leicht mit elektronenreichen Dienen, z.B. Dimethylbutadien und Cyclopentadien, zu Diels-Alder-Cycloaddukten **94**⁸³ (vgl. Reaktion von **1, 4, 5** und **137d, 140**). Mit Anthracen wird keine Umsetzung erreicht. Die *N,N*-disubstituierten **79d** ($\text{R}^1 = \text{Me, Ph}; \text{R}^2 = \text{Ph}$) geben unter gleichen Bedingungen keine Cycloaddukte. Offenbar sind bei diesen Verbindungen die beiden Carbonylsysteme infolge fehlender H-Brücke gegeneinander verdrillt, wodurch sich ihre Thiocarbonylaktivität einschränkt. Für die geringere Thiocarbonylaktivität der Verbindungen **79d** ($\text{R}^1 = \text{Me, Ph}; \text{R}^2 = \text{Ph}$) gegenüber **79d** ($\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{H, Alkyl, Aryl}$) spricht auch ihr $\sim 40 \text{ nm}$ hypsochromer liegender $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang.⁸³

Gegenüber nucleophilen Stickstoffverbindungen erweisen sich die **79d** als sehr reaktive Verbindungen. So werden mit primären und sekundären Amininen Monothiooxamide (**86**)³⁵ und mit Hydrazinen Thiohydrazide (**95**)⁸⁴ sehr leicht aus **79d** erhalten. Die Thiohydrazide (**95**) lassen sich für Heterocyclensynthesen, z.B. für die Darstellung von

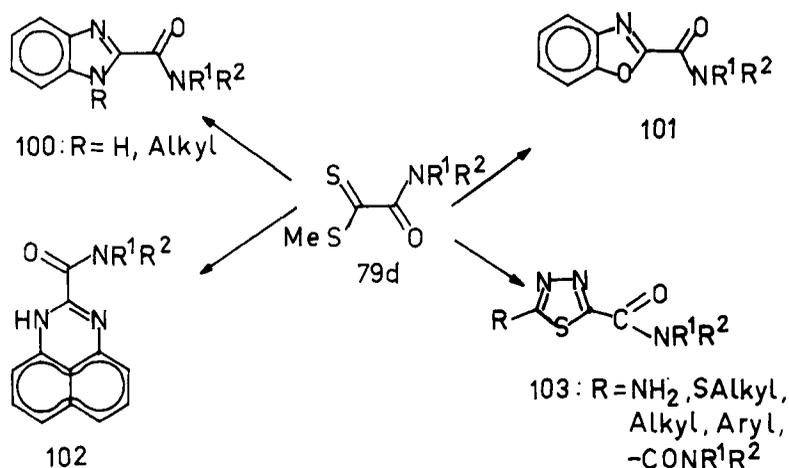
Thiadiazolen (**96**) nutzen.⁸⁴ Die Monothiooxamide (**86**) ($R^3 = H$; $R^4 = \text{Aryl}$) sind in die Amidrazone **97** und weiter in die Triazole **98** überführbar.⁸⁴

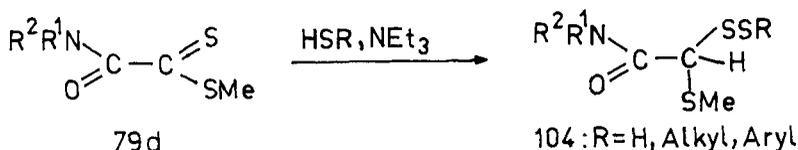


Setzt man die **79d** mit nur 0,5 Äquivalenten Hydrazin um, so findet eine Cyclisierung zu 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dicarbonsäure-amiden (**99**) mit hoher Ausbeute statt.⁸⁴



Mit bifunktionellen Nucleophilen reagieren **79d** wesentlich leichter als ihre *O*-Analoge zu Heterocyclen. So werden z.B. mit *o*-Phenyldiamin Benzimidazolcarbonsäureamide (**100**),^{7,84,85} mit *o*-Aminophenol Benzoxazolcarbonsäureamide (**101**),⁷ mit 1,8-Diaminonaphthalin Perimidincarbonsäureamide (**102**)⁸⁴ und mit Thiohydraziden 1,3,4-Thiadiazolcarbonsäureamide (**103**)⁸⁴ auf einfache Weise erhalten.





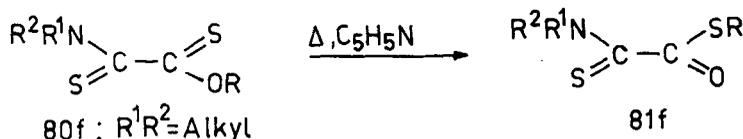
S-Nucleophile (Schwefelwasserstoff, Mercaptane) reagieren unter Basenkatalyse mit dem Thionoschwefel in **79d** (thiophiler Angriff), wobei **79d** zur Aldehydstufe **104** reduziert wird^{7,9} (vgl. Formelreihen 5.4, 11).

Bei Umsetzungen von **79d** mit CH-aciden Komponenten konnten bislang keine definierten Produkte isoliert werden.⁹ Zu Strukturuntersuchungen an **79d** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$) siehe.⁸⁶ Über Benzoxazol-2-dithiocarbonsäureester³³ und 1,3,4-Oxadiazol-2-dithiocarbonsäureester,⁸⁷ die formal über die Amidfunktion verbrückte Strukturen des Typs **79** sind, siehe angegebene Literatur.

(2) 1,2-Dithiooxalsäure- und -ester-amide **80, 81**

Die Säuren **80a** und **81a** sind tautomer und bisher unbekannt. Dagegen können die 1,2-Dithiooxalsäure-O-ester-amide **80f** durch Aminolyse von Dithionoestern **4f** mit sekundären Aminen hergestellt werden⁴⁴ (siehe Formelreihe 21, **46 = 80f**).

Die so erhaltenen *N,N*-disubstituierten **80f** gehen leicht eine Thion-Thiol-Umlagerung ein. So wandeln sich einige Vertreter von **80f** bei Destillationsversuchen bereits teilweise oder ganz in *N,N*-disubstituierte 1,2-Dithiooxalsäure-S-ester-amide **81f** um. Diese Umwandlung wird durch Basen, z.B. Pyridin, katalysiert.⁴⁴



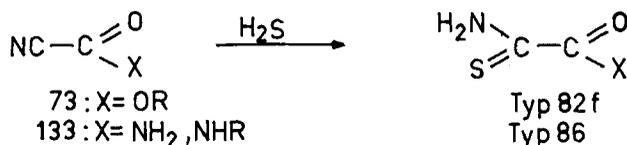
Neueste Ergebnisse zur Darstellung und Umsetzung von **80f** siehe in.^{44a,44b}

Aus Cyanodithioformiat **137b**, sekundärem Amin und Keton sind cyclische 1,2-Dithiooxalsäureester-amide, 1,3-Thiazolidin-5-on-4-thione^{88,89,90,91,92,93} darstellbar, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

Monothiooxalsäure-amide und -ester-amide **82, 83, 84**

(1) *Monothiooxalsäure-thioamide und -ester-thioamide* Monothiooxalsäureester-thioamide (Thiooxamid-säureester) **82f** und deren Säure **82a** sind gut zugänglich und eingehend untersucht. So können die Säure **82a** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$) bzw. ihre Alkalisalze **82b** durch Verseifung der Ester **82f** mit verdünnter Alkalilösung dargestellt werden.^{94,95,96} Die Säuren **82a** sind stabile Verbindungen und rein isolierbar.⁹⁷ Ammoniumsalze **82c** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl}$) sollen auch durch Oxidation von Chloressigsäure mit Schwefel und Amin entstehen.⁹⁸

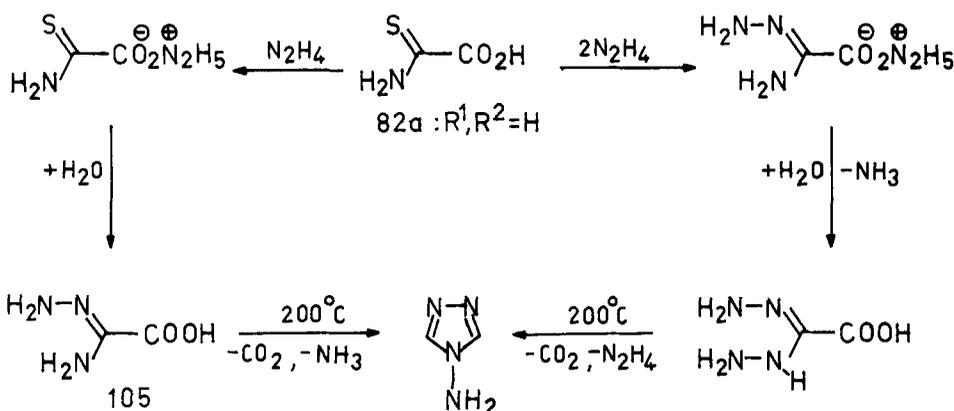
Ester des Typs **82f** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$) resultieren bei der Sulphydrolyse von Cyanoameisensäureestern **73**.^{94,95,99}



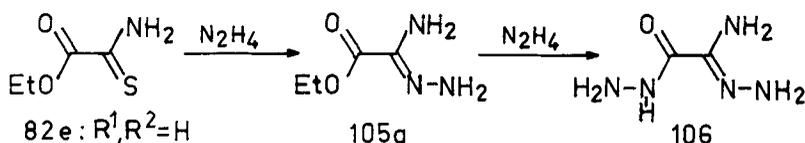
Setzt man Oxalsäureester-amide mit P_4S_{10} um, so erfolgt der Eintritt des Schwefels an der Amidgruppierung. Auf diese Weise können *N*-mono- und *N,N*-disubstituierte **82f** synthetisiert werden^{95,100} (siehe Formelreihe 5.13).

Durch Aminolyse von 1,1-Dithiooxalsäureestern **5d** sind beliebige **82f** erhältlich³⁵ (vgl. Formelreihe 5.14, **82f** = **66**). Die Eigenschaften und Reaktionen der Amide **82** – **84** wurden ausführlich studiert. Über Strukturuntersuchungen an der Thiooxamidsäure **82a** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$) siehe Lit.⁸⁶

Bei Einwirkung von Hydrazin in absolutem Ethanol auf die freie Säure **82a** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$) können in Abhängigkeit von der Hydrazinmenge unterschiedliche Produkte dargestellt werden.⁹⁷ Alle im folgenden Formelbild formulierten Stufen sind isolierbar.



Der Thiooxamidsäureethylester **82e** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$) reagiert bei milden Bedingungen zunächst unter H_2S -Eliminierung zum Ethoxycarbonyl-formamidrazon (**105a**) und mit weiterem Hydrazin zum Hydrazino-carbonyl-formamidrazon (**106**).¹⁰¹

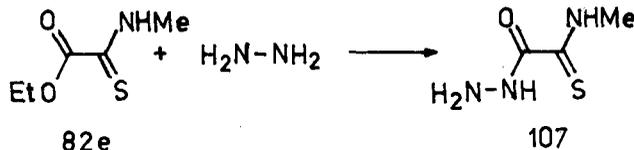


105 und **105a** sind interessante Komponenten für Heterocyclensynthesen. So sind beispielsweise mit Dicarbonylverbindungen 1,2,4-Triazine^{97,101a} und mit Orthoameisensäureester 1,2,3-Triazole^{102,103} darstellbar.

Bei der Umsetzung von *N*-unsubstituierten Thiooxamidsäureestern **82e** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$) mit Hydrazin oder sekundären Aminen unter milden Bedingungen, bei der eine Umamidierung der Thioamidfunktion eintritt,¹⁰⁴ zeigt sich, daß die primäre Thioamidfunktion

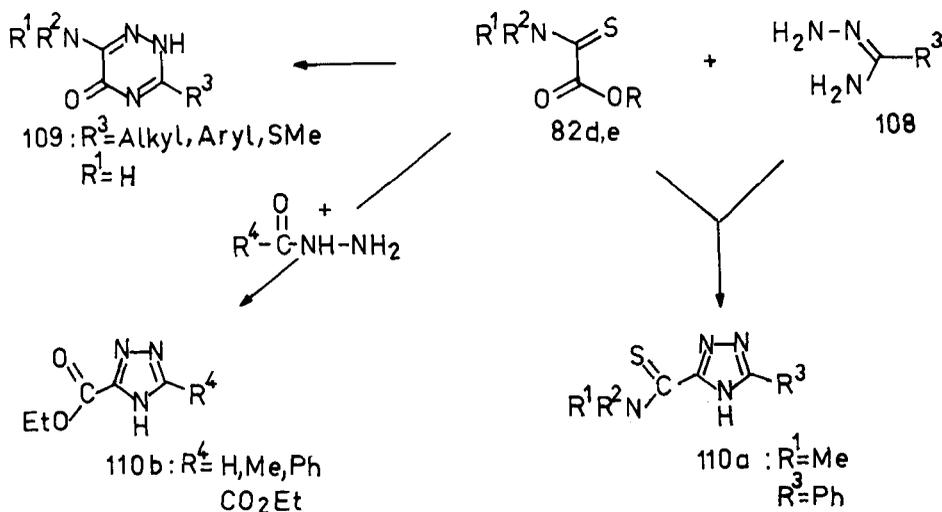
in **82e** ($R^1, R^2 = H$) gegenüber N-Nucleophilen offenbar reaktiver als die Carbonsäureesterfunktion ist.

N-Methyl-thiooxamidsäureester **82e** ($R^1 = H; R^2 = Me$) reagieren dagegen mit Hydrazin an der Esterfunktion unter Bildung eines N-Methyl-thiooxamid-säurehydrazids (**107**).¹⁰⁵

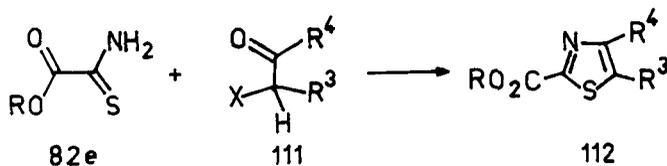


Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten wird auch bei der Cyclisierung von **82f** mit Amidrazonen (**108**) beobachtet. N-Unsubstituierte Ester **82d,e** ($R^1, R^2 = H$) reagieren primär an der Thioamidgruppe und es entstehen 6-Amino-1,2,4-triazin-5-one (**109**).¹⁰⁵ Beim N-Methylthiooxamidsäureester **82e** ($R^1 = Me; R^2 = H$) dagegen beteiligt sich nur die Estergruppe unter Bildung von Triazolen (**110a**).¹⁰⁵

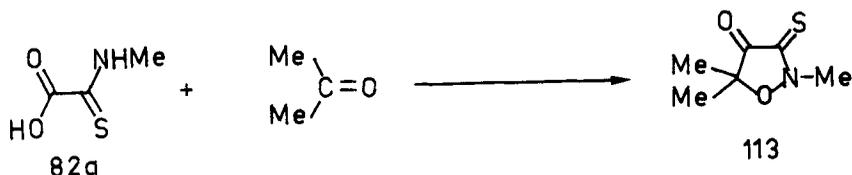
Hydrazide cyclisieren bei erhöhter Temperatur mit **84e** ($R^1, R^2 = H$) an der Thioamidfunktion zu den Triazolen **110b**.¹⁰⁶



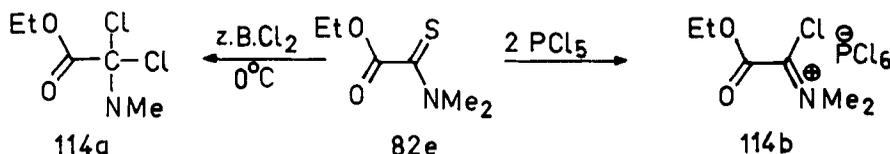
Thiooxamidsäureester **82e** ($R^1, R^2 = H$) wurden mit einer Vielzahl von α -Halogen-carbonylverbindungen (**111**) zu Thiazol-2-carbonsäurederivaten (**112**) umgesetzt.^{107,108} In jüngster Zeit erfolgte ein analoger Einbau von **82e** in Biomoleküle.^{109,110,111}



Mit Aceton wird **82a** ($R^1 = H$, $R^2 = Me$) in das 4-Oxo-isoxazol-3-thion **113** überführt.¹¹²

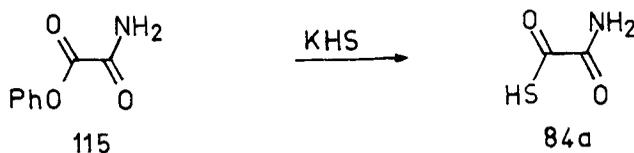


Der *N,N*-Dimethyl-thiooxamidsäureester **82e** ($R^1, R^2 = Me$) bildet mit Chlor, Phosgen oder PCl_5 ein dem Vilsmeier-Reagens entsprechendes Amidchlorid, das in kovalenter **114a** bzw. ionischer **114b** Struktur vorliegen kann.¹¹³ Von **114** ausgehend wurde eine vielseitige Heterocyclen-Folgechemie erschlossen.¹¹⁴



Die Ausführungen zeigen, daß die Verbindungen **82** vielseitig einsetzbare Zwischenprodukte sind.

(2) *Monothiooxalsäure-amide und -ester-amide 83, 84* Die Säuren **83a** und **84a** sind tautomer, wobei das Gleichgewicht auf Seiten von **84a** liegt. Die Thiooxalsäure **84a** ($R^1, R^2 = H$) bzw. deren Kalium- oder Natriumsalz **84b** werden durch vorsichtige Verseifung von Oxamidsäurephenylester **115** mit KHS ⁸⁶ oder aus Cyanodithioformiat **137b**^{115,251} (siehe Formelreihe 5.34) erhalten. Zur Hydrolyse, Aminolyse und Thermolyse von **84b** siehe Lit.²¹⁸ und zur physikochemischen Untersuchung von **84b**, f.⁸⁶



Monothiooxalsäure-*S*-ester-amide **84f** sind durch Aminolyse von Oxalsäure-*S,S*-diestern **7f**^{35,86} und durch Alkylierung der Säuren **84a** darstellbar. Als aktivierte Oxalesteramide setzen sie sich leichter als ihre *O*-Analoga mit Nucleophilen um. Die Monothiooxalsäure-*O*-ester-amide **83f** sind bis heute unbekannt.

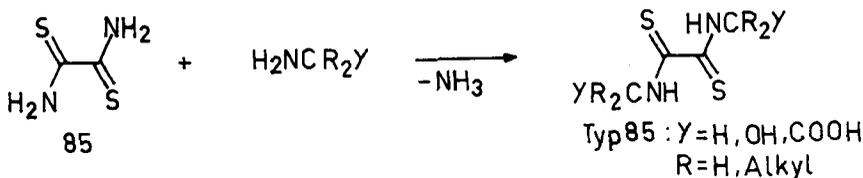
Über 2-substituierte 1,3-Thiazolin-4,5-dione, die auch als cyclische Monothiooxalsäureester-amide aufgefaßt werden können siehe Literatur.^{116,117,118,119} Letztere zersetzen sich thermisch in für Heterocyclensynthesen vielfältig benutzbare Thioacylisocyanate.^{120,121,122,123}

Dithio- und Monothiooxamide 85, 86 In diesem Abschnitt werden nur prinzipielle Synthesemöglichkeiten und Reaktionen aufgezeigt, da Thiooxamide in zusammenfassenden Artikeln über Thioamide^{124,125,126} mit enthalten sind.

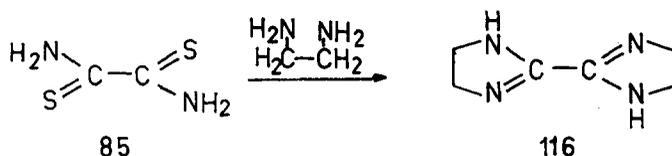
(1) *Dithiooxamide* (**85**)

(1.1) *Darstellung* Unsubstituiertes Dithiooxamid **85** ($R^1 - R^4 = H$), das auch als Rubeansäure oder Rubeanwasserstoff bezeichnet wird, ist eine schon lange bekannte Verbindung. Es ist durch Sulphydrolyse von Dicyan¹²⁶ bzw. des isolierbaren Sulphydrolyse-Intermediates Cyanothioformamid^{127,128,129} oder auch durch Sulphydrolyse von Oxaliminoestern¹³⁰ leicht zugänglich.

N-Mono- und *N,N'*-disubstituierte Dithiooxamide (**85**) werden durch Umamidierung dargestellt. Läßt man primäre aliphatische Amine^{131,132} oder auch Aminosäuren¹³¹ auf Dithiooxamid einwirken, so wird dieses unter Freisetzung von Ammoniak in *N,N*-disubstituierte (**85**) umgewandelt.



Bei der Umsetzung von Dithiooxamid mit Ethylendiamin kommt es in einer Folge-reaktion zur Bildung von 2,2'-Bis-imidazolin (**116**).^{133,134}



Die bei der Umamidierung von Dithiooxamid entstehenden *N*-mono substituierten Dithiooxamide sind nur schwer faßbar und können nur in speziellen Fällen isoliert werden.¹⁰⁴ Sie werden günstiger aus Cyanothioformamiden (**140**) dargestellt (siehe Formelreihe 5.32).

N,N'-Dialkyl-substituierte Dithiooxamide sind auch durch Oxidation von C_2 -Komponenten, wie Glyoxal,¹³⁵ Acetylen,¹³⁶ Vinylestern oder ethern,¹³⁷ Halogenethanen, -ethylenen und -acetylenen^{98,138,139} mit Schwefel und primären Aminen darstellbar, daneben auch durch Sulphydrolyse von Oxalamidinen¹⁴⁰ und Oxalamidchloriden¹⁴¹ sowie durch Aminolyse von Dithionooxalestern **4e**.⁴⁴ Diese Umsetzungen haben jedoch keine präparative Bedeutung erlangt. Leichter zugänglich sind *N,N'*-disubstituierte Dithiooxamide aus Cyanodithioformiaten (**137b**)^{142,143,144} sowie Chloracetonitril¹⁴⁵ (siehe Formelreihen 5.32, 33).

N,N'-Diaryldithiooxamide **85** ($R^1, R^3 = \text{Aryl}$) und ungleich *N,N'*-disubstituierte **85** werden am besten durch Erhitzen der O-Analoga mit P_4S_{10} dargestellt.^{96,146} *N,N*-disubstituierte Dithiooxamide **85** ($R^1, R^2 = \text{Alkyl}$) sind leicht aus Halogenacetonitril,^{145,147} Cyanodithioformiaten **137b**¹⁴⁸ und Cyanothioformamiden **140**^{149,150} synthetisierbar (siehe Formelreihen 5.32, 33).

N,N,N'-Trisubstituierte Dithiooxamide **85** ($R^1 - R^3 = \text{Alkyl}$) erhält man durch Umamidierung von *N,N*-disubstituierten **85** mit primären Aminen¹⁰⁴ oder Schwefelung der Sauerstoffanaloga mit P_4S_{10} .¹⁴⁶

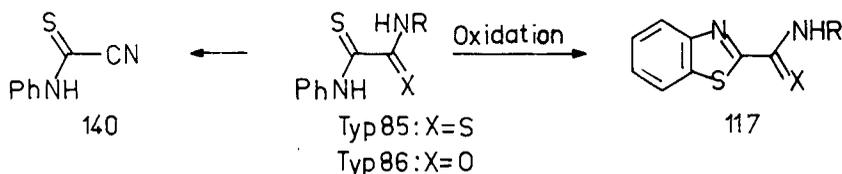
N,N,N',N'-Tetrasubstituierte Dithiooxamide **85** ($R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{Alkyl}$) können

durch Schwefelung der O-Analoga mit P_4S_{10} bzw. mit anderen Thionierungsagenzien,^{104,151,152,153} durch Oxidation von 2-Dialkylamino-thioessigsäure-dialkylamiden mit Schwefel in DMF bei $150^\circ C$ ⁷⁷ oder durch Aminolyse von Dithionooxalestern **4**⁴⁴ (siehe auch Formelreihe 5.9 und folgend) dargestellt werden.

(1.2) *Eigenschaften und Reaktionen* Dithiooxamid un *N,N*-disubstituierte Derivate fungieren als Reagenzien zur Metallbestimmung. Sie bilden tief gefärbte Komplexe mit Schwermetallionen und werden zum Aufbau von Doppelchelatbildnern benutzt.¹⁵⁴ So zeigt z.B. Dithiooxamid noch 1 ppm Cu in Lösung an¹²⁶ (hier weitere Angaben). Darüber hinaus wird über ihre Wirkung als Metalldesaktivatoren in Erdölprodukten, als Vulkanisationsbeschleuniger, als Farbbildner in der Thermographie, als biocide Substanzen etc. berichtet.^{131,146} Über spektroskopische Untersuchung an Dithiooxamiden **85** und Monothiooxamiden **86** siehe.^{104,155-165}

Redoxreaktionen Durch Oxidation, z.B. mit H_2O_2 ,⁹⁵ $K_3Fe(CN)_6$ ⁹⁶ oder Halogenen¹⁶⁶ werden Dithiooxamide in die O-Analoga überführt. Bei der Oxidation mit H_2O_2 sind S-Oxide als Zwischenstufen sehr wahrscheinlich und in Einzelfällen nachweisbar.⁹⁵ S-Oxide des unsubstituierten Dithiooxamids konnten isoliert werden.⁹⁵ Sie wandeln sich unter geeigneten Bedingungen vollständig in Rhodanid um.¹⁶⁷

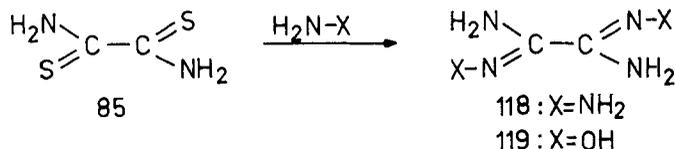
Bei der potentiometrischen Bestimmung von Dithiooxamid mit Silbernitrat bildet sich Oxalsäure.¹⁶⁸ *N*-Aryl-dithiooxamide **85** werden mit Oxidationsmitteln in Benzothiazol-2-carbonsäureverbindungen (**117**) überführt.⁹⁶ Mit $K_3Fe(CN)_6$ oder günstiger mit 10%iger Natronlauge entsteht Cyanthioformanilid (**140**).⁹⁶



Elektrochemisch sind Dithiooxamide zu Radikalanionen reduzierbar. Die Radikalanionen von Dithiooxamiden sind wesentlich beständiger als die der Monothiooxamide (**86**).^{8,152,169}

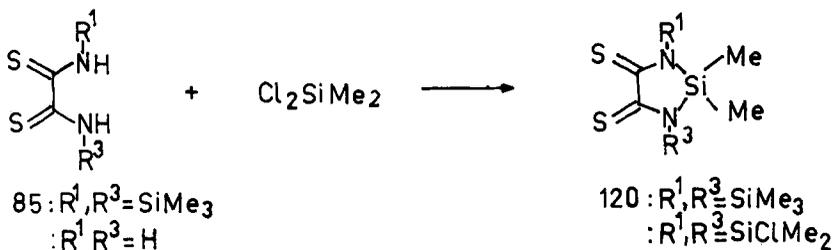
Reaktionen mit Nucleophilen Unter verschiedenen Bedingungen durchgeführte Hydrolyseversuche an Thiooxamiden zeigen, daß die C-C-Bindung nur bei *N*-unsubstituierten Verbindungen gespalten wird.¹²⁶ Thioanilidgruppen sind im alkalischen Milieu hydrolysebeständig.⁹⁶

Mit Hydrazinen und Hydroxylamin bilden sich aus Dithiooxamid **85** ($R^1 - R^4 = H$) unter H_2S -Eliminierung Oxalsäure-bis-amidrazon (**118**) bzw. -bisamidoxim (**119**).^{170,171,172,173} Diese Reaktion läuft auch bei *N*-substituierten Dithiooxamiden¹²⁶ ab.

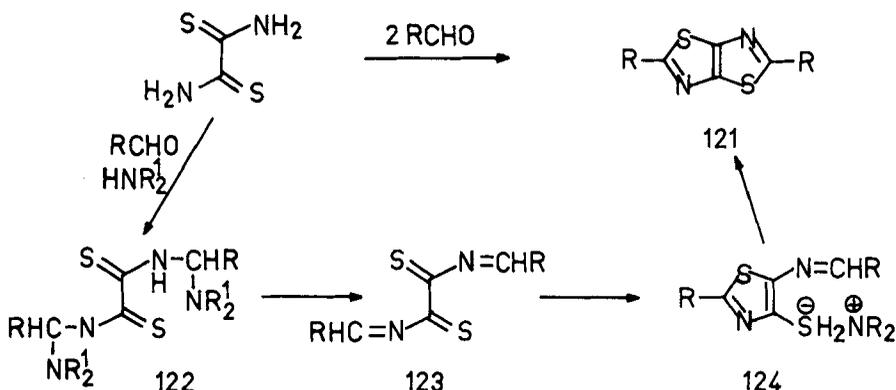


Aus **118** können mit Dicarbonsäurechloriden Polyoxadiazole, die als Spezialpolymere Anwendung finden, aufgebaut werden.¹⁷⁴

Reaktion mit Elektrophilen Dithiooxamid **85** ($R^1 - R^4 = H$) ist sowohl am S- als auch am N-Atom elektrophil angreifbar. Bei der Reaktion von Dithiooxamid **85** ($R^1 - R^4 = H$) mit Trimethylsilylchlorid entsteht Bis-trimethylsilyl-dithiooxamid **85** ($R^1, R^3 = H$; $R^2, R^4 = Si(CH_3)_3$).¹⁷⁵ Dieses wird durch Einwirkung von Dimethyldichlorsilan über die Stickstoffatome zum Heterocyclus **120** verbrückt.¹⁷⁶



Dithiooxamid setzt sich beim Erhitzen mit aromatischen¹⁷⁷⁻¹⁸⁵ bzw. heteroaromatischen^{183,184} Aldehyden zu Thiazolo-[5,4-*d*]-thiazolen (**121**) um. Bei geeignetem Rest kann dieses Strukturelement in Polymere^{187,188,189,190} oder Farbstoffe¹⁹¹ eingebaut werden.

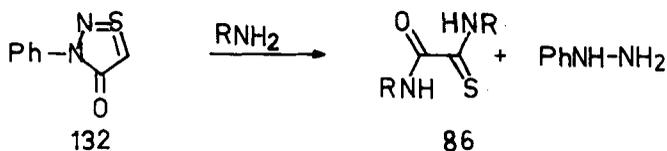


Aliphatische Aldehyde, Arylmethylketone und *o*-Nitrobenzaldehyd reagieren nicht unter gleichen Bedingungen.¹⁷⁹ bei spezieller Arbeitsweise setzen sich aber auch nicht-aromatische Aldehyde mit Dithiooxamid um. So wurde **121** mit $R = C_6H_{11}$ erhalten.¹⁸⁶

Die vermutliche Zwischenstufe **124** bei der Darstellung von **121** kann als stabile Substanz isoliert werden, wenn man **85** mit aromatischen Aldehyden ($R = \text{Aryl}$) und sekundären Aminen unter milden Bedingungen umsetzt.¹⁹² Dabei werden die angegebenen Zwischenstufen **122** und **123** durchlaufen. Mit aliphatischen Aldehyden und sekundärem Amin (Mannich-Basen) entstehen aus Dithiooxamid instabile Amino-methylendithiooxamide **123**.¹⁹³

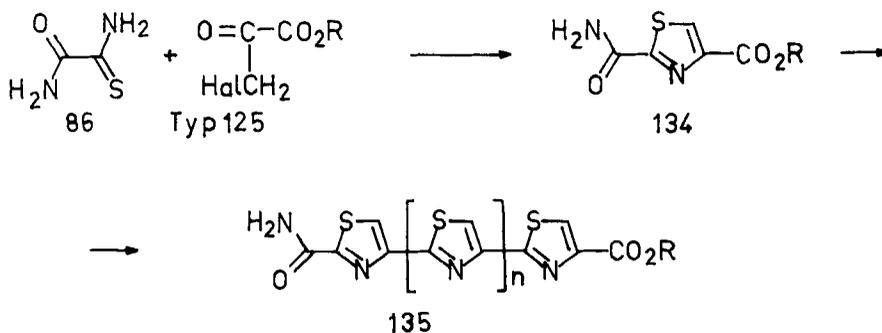
Die Umsetzung von Dithiooxamid mit Hexafluoraceton liefert über einen bisher ungeklärten Mechanismus ein *N*-Hexafluorisopropylmonothiooxamid **86** ($R^1 = \text{CH}(\text{CF}_3)_2$; $R^3, R^4 = \text{H}$).¹⁹⁴

Sie entstehen auch aus dem strukturell nicht eindeutig gesicherten Carbamoylthioformylchlorid (**93**).⁸¹ Darüber hinaus bilden sich **86** bei der Aminolyse von Trithiooxalsäure-*S,S*-estern (**3**),³⁵ 1,1-Dithiooxalestern (**5**),³⁵ Dithiooxalsäure-ester-amiden **79**,³⁵ **81**⁴⁴ und Cyanodithioformiat (**137b**)²⁵⁰ sowie aus dem Heterocyclus **132**.²¹²

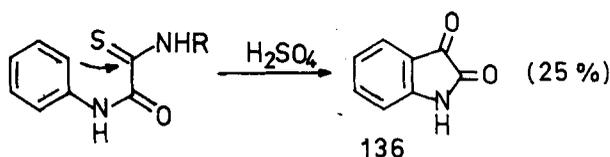


(2.2) *Reaktionen* Primäre Thioamidgruppen in **86** werden mit aliphatischen Aminen in sekundäre oder tertiäre Thioamidgruppen umgewandelt^{104,206,278} (vgl. Umamidierung an **85**).

Unsubstituiertes **86** ($R^1 - R^4 = \text{H}$) reagiert mit α -Halogencarbonylverbindungen zu Thiazolen.^{109,213} Setzt man z.B. mit α -Halogenbrenztraubensäureestern vom Typ **125** um, so bildet sich 2-Carbamoyl-4-methoxy-carbonylthiazol (**134**), das für den Aufbau von interessanten Polythiazolen **135** nutzbar ist.²¹³



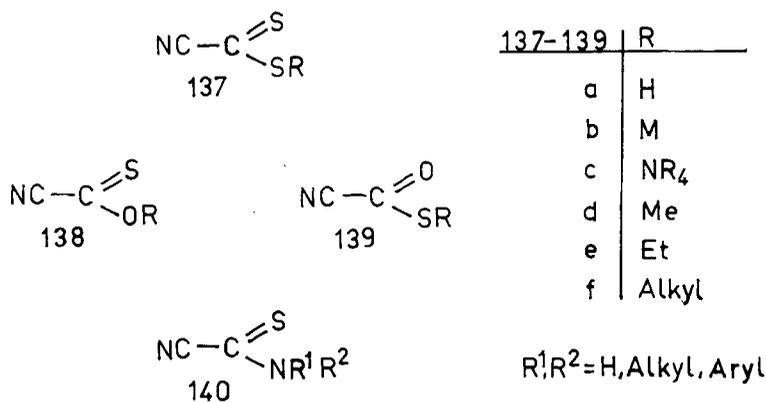
Aus *N*-Phenyl-monothiooxamiden **86** ($R^1 = \text{Ph}$; $R^2 = \text{H}$; $R^3 = \text{H}$; $R^4 = \text{Ph}$) kann mit konzentrierter Schwefelsäure, Isatin (**136**) hergestellt werden.^{96,126}



Auch in heterocyclischen Verbindungen, z.B. 5-Imino-1,3-thiazolin-4-onen bzw. 5-Imino-1,3-thiazolin-4-thionen,^{119,123,124} 2,2'-Bis-thiazolinen,²¹⁴ Thiazol-2-carbonsäureamiden,²¹⁵ 1,3,4-Oxadiazol-2-thiocarbonsäureamiden,⁸⁷ Benzoxazol-2-thiocarbonsäureamiden,^{33,216} liegt die Thiooxalsäurediamidstruktur vom Typ **86** vor.

CYANTHIOAMEISENSÄURE UND -ESTER SOWIE CYANTHIOFORMAMIDE

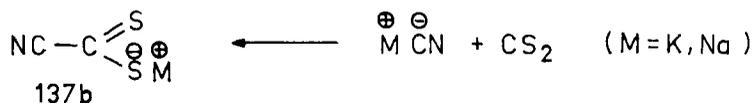
Das Kapitel faßt die Chemie der Cyano-dithio- **137** und -monothioameisensäuren **138**, **139** und -ester sowie der Cyanthioformamide **140** zusammen.



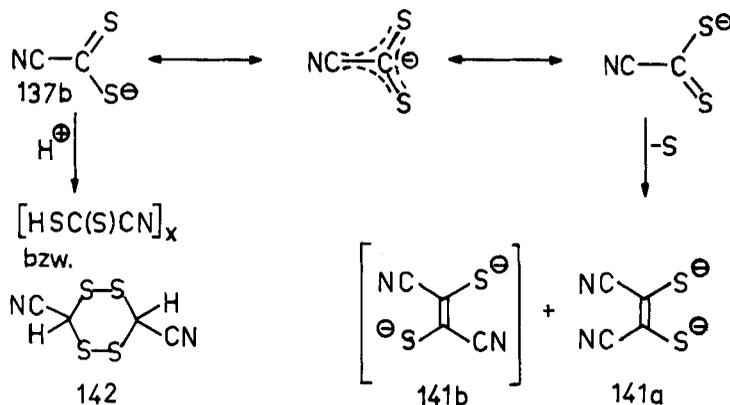
Cyanodithioameisensäure- und -ester **137**

(siehe Zusammenfassungen^{217,218})

(1) *Darstellung* Cyanodithioformiate (**137b**) entstehen bei der Reaktion von KCN oder NaCN mit Schwefelkohlenstoff in DMF und kristallisieren mit 3 Molekülen DMF.²¹⁹



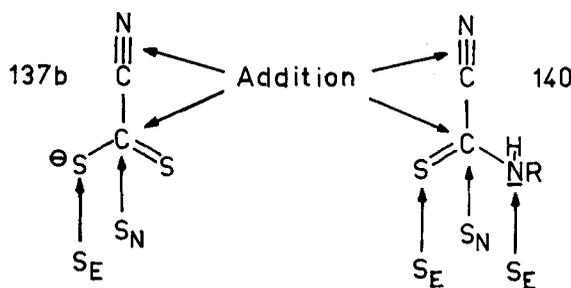
Auch andere dipolar aprotische Lösungsmittel sind für diese Umsetzung geeignet, z. B. Dimethylacetamid,²²⁰ N-Methylpyrrolidon,²²⁰ DMSO,²¹⁸ HMPT.²¹⁸ Tetraethylammoniumcyanid setzt sich auch in CH₂Cl₂ mit CS₂ nahezu quantitativ zu **137c** um.²²⁰ Ein neuer Zugang zu Cyanodithioformiat (**137c**) wurde in letzter Zeit durch Umsetzung von Chloracetonitril mit Elementarschwefel und Triethylamin in DMF gefunden^{221,222} (siehe Formelreihe 5.33). Eine Vielzahl von Salzen^{219,223,224,225,226,227} und Komplexsalzen^{228,229} der Cyanodithioameisensäure (**137a**) wurde durch Fällung von gelösten Alkali-cyanodithioformiaten (**137b**) hergestellt. Für Arbeiten unter Ausschluß von DMF eignen sich besonders die Tetraalkylammoniumsalze von **137b**.²¹⁸ Sie sind im Gegensatz zu den Alkalisalzen, die leicht unter Schwefelabspaltung dimerisieren,^{223,224,225,230} auch ohne Solvens (DMF) bis 140 °C stabil.^{219,220} Offenbar erhöhen kleine kovalent gebundene Kationen infolge der Fixierung der negativen Ladung an einem Schwefelatom gegenüber großen Kationen (N⁺ Et₄), die eine resonanzstabilisierte Anionform begünstigen, die Schwefelabspaltungstendenz.²¹⁸



Bisher durchgeführte Strukturuntersuchungen^{231,232,233} sprechen für diese Überlegung.²¹⁸

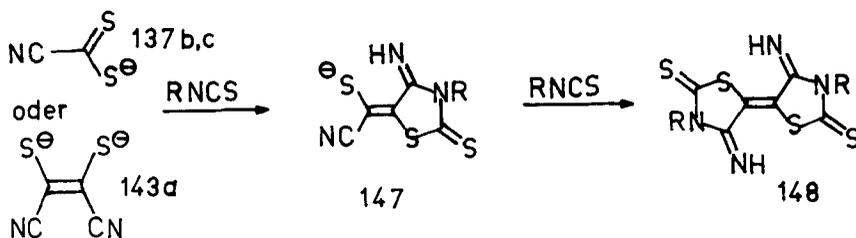
Bei der Schwefelabspaltung entsteht vorwiegend **141a**, die *Z*-Form des 1,2-Dicyanoethylen-1,2-dithiolates. Dieses wird auch ohne Isolierung von Zwischenprodukten bei der Umsetzung von CS_2 mit Natrium- oder Kaliumcyanid in Ketonen erhalten.^{226,227,234} Überlegungen zum Mechanismus der Dimerisierung siehe in.^{218,235,236}

(2) *Eigenschaften und Reaktionen* Die Chemie der 1,2-Dicyanoethylene **141a** wurde intensiv untersucht.^{143,237,238,239} Es konnten interessante Folgeprodukte, z.B. das 1,2-Dicyano-3,6-dithiacyclohex-1-en als Ausgangsstoff für Phthalocyanine²⁴⁰ erhalten werden. Über 1,2-Dithiolat-Komplexe siehe.²⁴¹ Cyanodithioformate (**137b**) und Cyanothioformamide (**140**) können zahlreiche Folgereaktionen eingehen. Neben den schematisch dargestellten Additionen, nucleophilen Substitutionen (S_N) und elektrophilen Substitutionen (S_E) laufen bei **137b** noch definierte Redoxprozesse ab.²¹⁸



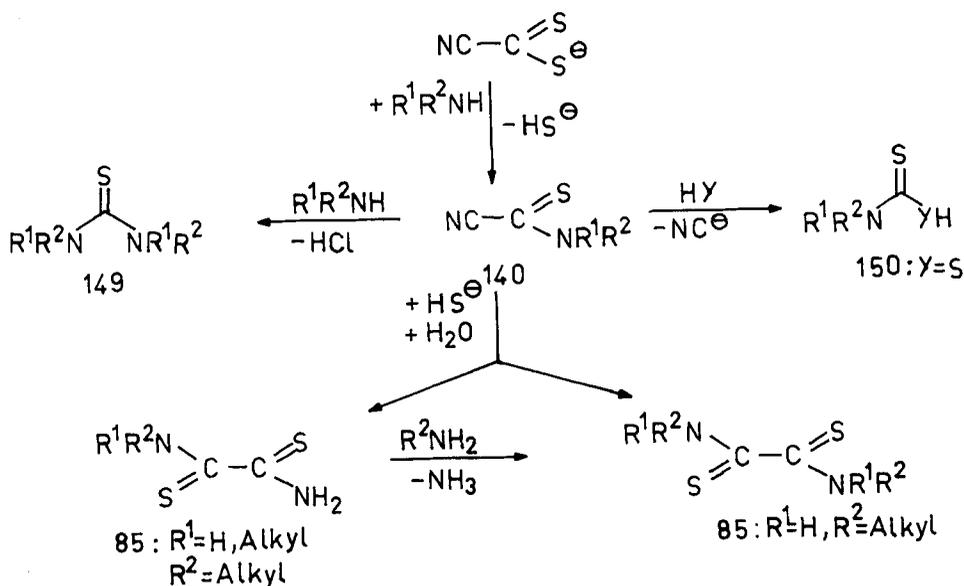
(2.1) *Umsetzung mit Elektrophilen. Protonierung* Wird **137b** in alkoholischer Lösung mit Salzsäure behandelt, so entsteht Cyanodithioameisensäure, die rasch zu einem unlöslichen amorphen Feststoff $(\text{HSC}(\text{S})\text{CN})_x$ polymerisiert^{223,225,229,230} und dann nur noch in tertiären Stickstoffbasen, mit tieferer Farbe, löslich ist.^{224,225} In frisch gefällter Substanz ist ein niedermolekulares Produkt nachweisbar, das als 3,6-Dicyanotetrathian **142** formuliert wird²¹⁸ (siehe oben).

Addition an Isothiocyanate Cyanodithioformiate (**137b**) werden von aliphatischen und aromatischen Isothiocyanaten addiert. Es bilden sich die Thiazolidine **147**, **148**. Diese entstehen auch aus **141a**. Mit sterisch anspruchsvollen Senfölen erfolgt keine Reaktion.²¹⁸



Hierbei ist noch unklar, ob **137b,c** monomere Additionsprodukte mit Senfölen bilden kann, die dann mit **137b,c** dimerisieren oder ob **137b,c** vor der Addition zu **141a** dimerisiert.²¹⁸

(2.2) *Umsetzung mit Nucleophilen. Mit Aminen* Die bei der Einwirkung von primären bzw. sekundären bzw. sekundärem Amin auf Cyanodithioformiate (**137b**) möglichen Reaktionen sind in der folgenden Formelreihe zusammengefaßt.²¹⁸

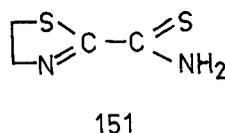
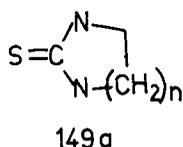


Bei der Einwirkung von Aminen hoher Basizität auf **137b** entstehen zunächst Cyanothioformamide (**140**), die bei geeigneten Präparationsbedingungen, vor allem beim Einsatz sekundärer Amine, isoliert werden können.²⁴⁶ Cyanothioformamide primärer Amine **140** ($\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$) sind dabei nur schwer faßbar.¹⁴⁴ Sie reagieren offenbar noch schneller mit in der Reaktion freigesetztem Hydrogensulfid zu *N*-monosubstituierten Dithiooxamiden (**85**) als Cyanothioformamide sekundärer Amine zu *N,N*-disubstituierten Dithiooxamiden.

N-Monosubstituierte Dithiooxamide sind faßbar,¹⁴⁴ wandeln sich aber mit überschüssigem Amin in *N,N'*-disubstituierte Dithiooxamide um, die in guter Ausbeute erhalten werden.^{142,143,144} *N,N*-Disubstituierte Dithiooxamide sind leicht isolierbar.¹⁴⁸ Sie setzen sich unter den Reaktionsbedingungen nicht weiter um.

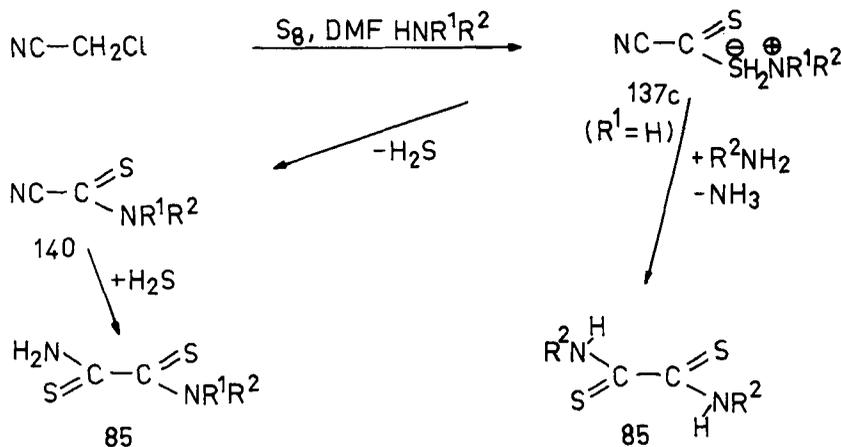
Die schwächer basischen Aniline reagieren mit **137b** in mäßiger Ausbeute zu Thioharnstoffen (**149**).¹⁴²

Bei Anwendung von aliphatischen Diaminen entstehen neben den entsprechenden Dithiooxamiden (**85**) cyclische Thioharnstoffe **149a**.¹⁴⁴

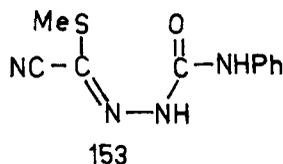
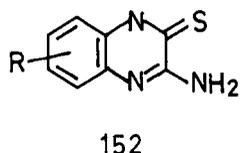


Mit 2-Chlorethylamin wird aus **137b** ein 2-Aminothiocabamoylthiazolin **151** erhalten. Zwischenstufen sind dabei nicht faßbar.¹⁴⁴ Zur Komplexchemie von **151** siehe.²⁴⁷ Nebenreaktionen zu den formulierten Thio- bzw. Dithiocarbamaten **150** spielen eine nur untergeordnete Rolle.¹⁴⁴

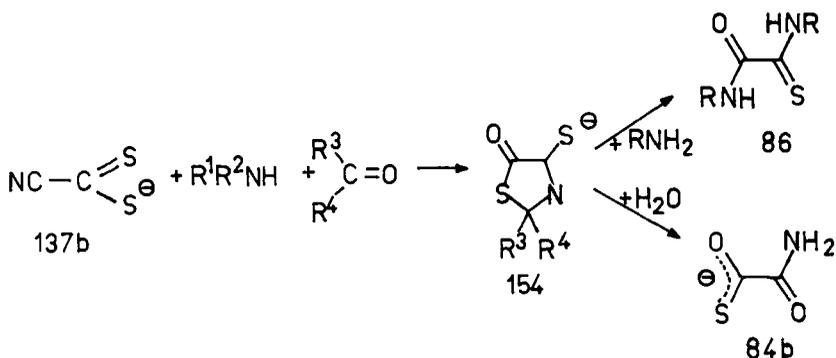
Auch aus Chloracetonitril und primären bzw. sekundären Aminen können *N,N*- und *N,N'*-disubstituierte Dithiooxamide leicht synthetisiert werden.^{145,146} Dabei kann die Stufe eines Cyanodithioformiates (**137c**) durchlaufen werden. Beim Einsatz von sekundären Aminen ist **140** nachweisbar. Eine präparative Isolierung von **140** ist unter Umständen möglich.²⁴⁸



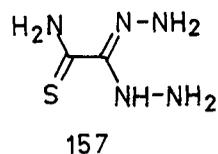
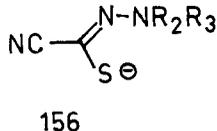
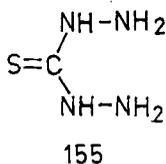
Aus dem Cyanodithioameisensäureester **137d** sind gleichfalls *N,N'*-disubstituierte Dithiooxamide **85**²⁴⁹, *N,N*-Dialkyl-cyanothioformamide **140**²¹⁸ und Diphenylthioharnstoff²⁴⁹ darstellbar. *o*-Phenylendiamine bilden mit **137d** Aminochinoxalinthione **152**, mit *N*-Phenylsemicarbazid resultiert unter H_2S -Eliminierung die Verbindung **153**.²⁴⁹



Mit Aminen und Ketonen Bei der Umsetzung von Cyanodithioformiaten (**137b**) mit einem sekundären aliphatischen Amin und Ketonen in äquimolarem Verhältnis bilden sich 2,2-disubstituierte 5-Oxothiazolin-4-thiolate (**154**), die als Natriumsalze auskristallisieren⁸⁸ und von Mineralsäuren am Thiolat-Schwefel protoniert werden.⁸⁹ Durch Nucleophile wird der Ring in **154** gespalten und es entstehen Thioxalsäureamide. So erhält man mit primären Aminen *N,N'*-Dialkylmonothiooxamide **86**²⁵⁰ und mit Wasser 1-Thiooxalsäure-2-amid bzw. das Salz **84b**.²⁵¹ Das Natriumsalz von **84b** ist auch direkt aus **137b** und einem sekundären Amin in Aceton darstellbar.¹¹⁵

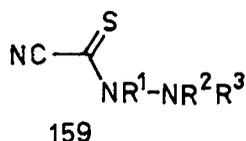
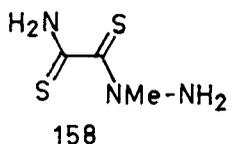


Mit Hydrazinen Setzt man Cyanodithioformiate (**137b**) mit Hydrazinen um, so ist der Verlauf der Reaktion von der Art der Verbindung **137** der Art des Hydrazins und vom verwendeten Lösungsmittel abhängig.^{252,253} Aus Alkali- und Ammoniumsalzen **137b,c** sind mit Hydrazin Thiocarbono-hydrazid (**155**), Cyanohydrazonothioformiat **156** ($\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$) oder Oxalsäurethioamid-hydrazidin (**157**) erhältlich.

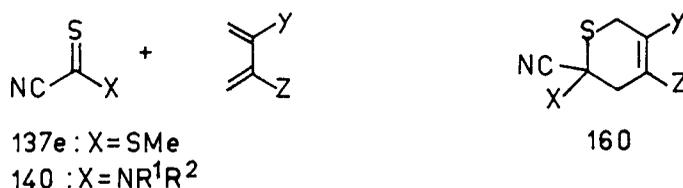


N,N-Dimethylhydrazin ist unter gleichen Bedingungen weniger reaktiv, liefert aber bei Anwesenheit von sulfidbindenden Kationen **156** ($\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Me}$).

N-Methylhydrazin bildet mit **137b** Dithiooxalsäure-(1-methylhydrazid)-amid **158** und bei gleichzeitigem Zusatz von Zn(II)-Ionen das Cyanothioformhydrazid **159** ($\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}; \text{R}^1 = \text{Me}$).²⁵³ Cyanothioformhydrazide (**159**) entstehen auch bei der Hydrazinolyse von Cyanodithioameisensäuremethylester (**137d**).²⁵³



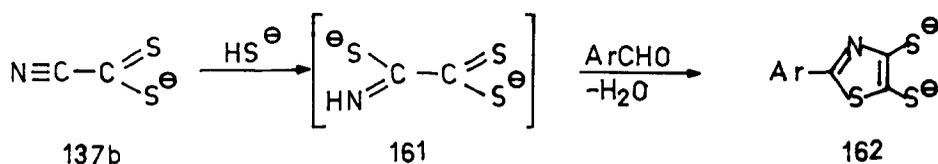
(2.3) *Cycloaddition an die C=S-Gruppe* Die Thiocarbonylgruppe im Cyanodithioamidsäuremethylester (**137d**) und in Cyanothioformamiden (**140**) zeigt eine hohe dienophile Reaktivität. Rührt man gelöstes **137d**^{254,255,256} oder **140**^{258,259,260} bei Raumtemperatur mit Dienen (Butadien,²⁵⁴ Butadienderivaten,^{254–259} Cyclopentadien,^{256,258,259} Cyclohexadien,^{258,259} Anthracen,^{258,261}) so entstehen in guten Ausbeuten die entsprechenden Diels-Alder-Addukte **160**.



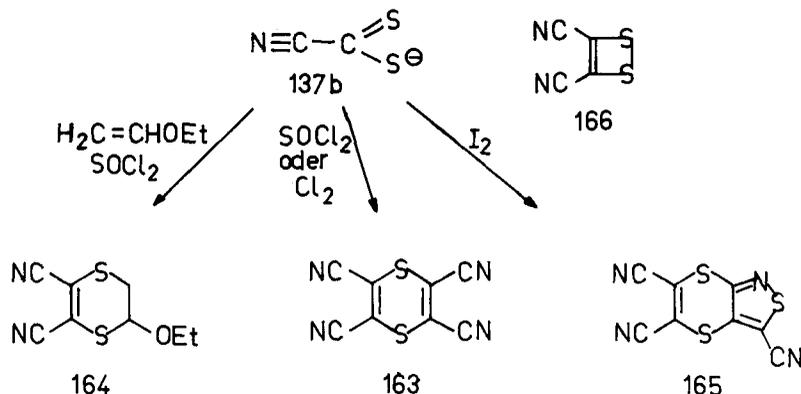
Durch Diels-Alder-Addition der Thiocarbonylgruppe konnten übrigens auch Cyanothioformylhalogenide als Produkte der Thermolyse von Halogenacetonitrilen mit Elementarschwefel (300–900 °C) eindeutig nachgewiesen werden.²⁶¹

Eine [2 + 2]-Addition von **137b** wird bei der Umsetzung mit Quadricyclan, einem Valenzisomeren des Norbornadiens, beobachtet.²⁶² Bei Cyanothioformamiden (**140**) ist mit der Herabsetzung der Donorfähigkeit des Amidstickstoffes, z.B. durch Einführung eines Acylrestes (R¹ = Acyl) anstelle eines Wasserstoffatoms (R¹ = H), eine beachtliche Steigerung der Dienophilie zu beobachten.^{258,259} Über Cycloadditionsreaktionen von **140** mit 1,3-Dipolen siehe Formelreihe 5.39, 40.

(2.4) *Additionen an die Nitrilgruppe* Cyanothioformamide (**140**) addieren sehr leicht H₂S oder werden auch mit H₂O oder H₂O₂ an der Nitrilgruppe verseift (vgl. 5.39, oben). Eine Isolierung direkter Addukte von HS⁻ oder anderen Reagenzien an die Nitrilgruppe von Cyanodithioformiaten (**137b**) gelang bisher nicht. Lediglich die Bildung von 2-Arylthiazol-4,5-dithiolaten **162** aus **137b** und einem aromatischen Aldehyd in Gegenwart eines sekundärenamins muß über ein Intermediat **161** von HS⁻ an **137b** laufen. Das notwendige HS⁻ wird durch die Nebenreaktion des Amins zum Cyanothioformamid (**140**) freigesetzt.²¹⁸



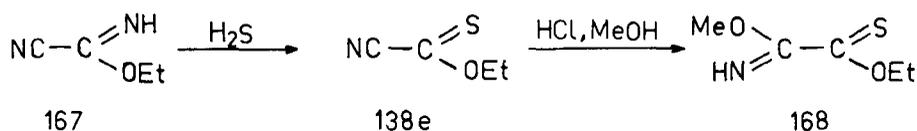
(2.5) *Redoxreaktionen* Die Oxidation von **137b** führt in Abhängigkeit vom Oxidationsmittel zu Produkten, die unter gleichen Bedingungen in besseren Ausbeuten auch aus den 1,2-Dicyanoethylen-1,2-dithiolaten **141**^{218,237,238,239} darstellbar sind.



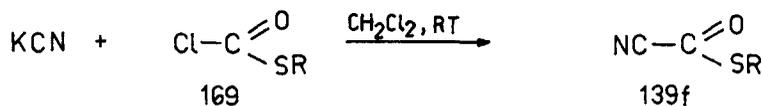
Mit Chlor²³⁹ und SOCl_2 ²³⁷ wird das Tetracyanodithiin **163** gebildet. Durch Umsetzung mit SOCl_2 in Gegenwart von Ethylvinylether kann das 2,3-Dicyano-5-ethoxy-5,6-dihydro-1,4-dithiin (**164**) dargestellt werden.²³⁸ Bei Oxidation von **137b** mit Iod läßt sich zunächst nur **163** nachweisen. Daraus bildet sich bei längerem Stehen das Isothiazol **165**.²³⁹ Als Zwischenprodukt bei der Oxidation von **137b** wird ein Dicyanodithiet (**166**) vermutet.²³⁷

Cyanothioameisensäure und -O-ester (**138**) bzw. -S-ester (**139**)

Über die Cyanothioameisensäure **138a**, **139a** und deren Salze sind bisher keine Hinweise in der Literatur enthalten. Auch über die Ester ist nur wenig bekannt. So entsteht der Cyanothioameisensäure-O-ethylester (**138e**) bei der Sulphydrolyse von Cyanoameisensäure-imino-ester (**167**). Die Nitrilgruppe in **138e** addiert bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff leicht Alkohole unter Bildung von **168**.⁴⁶ Vgl.^{44a}



Cyanothioameisensäure-S-alkylester (**139f**) werden in guter Ausbeute durch Phasentransfer-Reaktion von Chlorameisensäureethylestern (**169**) mit Kaliumcyanid erhalten.²⁶³



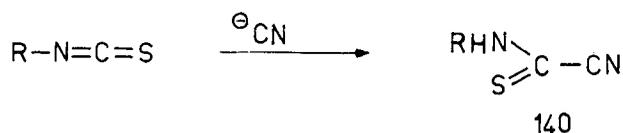
Diese Umsetzung ist der Darstellung von **139f** aus Mesoxalsäuredinitril (**170**) und Thiolen²⁶⁴ vorzuziehen.



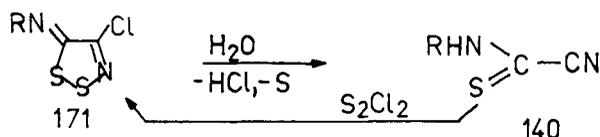
Die Cyanothioameisensäureester **138**, **139** sind stabile gelbe Öle. Es existieren keine Hinweise darauf, daß **138**, **139** spontane Folgereaktionen eingehen. Damit scheint eine Dimerisierung unter Schwefelabspaltung auf Cyanodithioameisensäure und dessen Abkömmlinge beschränkt zu sein.

Cyanothioformamide (140)

(1) *Darstellung* Unsubstituiertes Cyanothioformamid **140** (R = H) kann durch partielle Sulphydrolyse von Dicyan dargestellt werden.^{104,127,128,129} Durch Addition von Cyanid,^{144,150,258,265,266} das auch aus Acetoncyanhydrin freigesetzt werden kann,¹⁵⁰ an Isothiocyanate entstehen *N*-monosubstituierte Typen **140** (R = Aryl, Alkyl). Mit aliphatischen Senfölen sind die Ausbeuten an **140** geringer.¹¹²



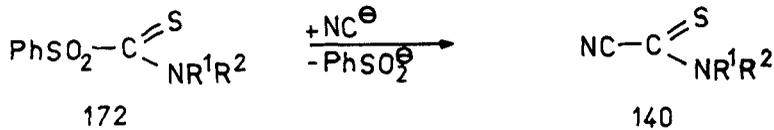
Cyanothioformanilid **140** (R = Ph) entsteht darüber hinaus neben Thiooxanilsäureamid bei Einwirkung von Natronlauge oder $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ auf *N*-Phenylthiooxamid **85**.⁹⁶ Aus 4-Chlor-5-arylimino-1,2,3-dithiazolen (**171**), die aus Chloracetonitril und S_2Cl_2 sowie nachfolgender Einwirkung von Arylamin dargestellt werden,²⁶⁷ bilden sich bei alkalischer Hydrolyse gleichfalls Aryl- und Heteroarylcyanothioformamide **140** (R = Aryl, Hetaryl).^{268,269}



Die biociden **171** können in einer Art Rückreaktion durch Umsetzung von **140** mit S_2Cl_2 gebildet werden.²⁷⁰

Der einfachste Zugang für *N,N*-Dialkylcyanothioformamide (**140**) besteht in der Umsetzung von Cyanodithioformiaten (**137b**) mit einem sekundären Amin. Bei geeigneter Arbeitsweise sind die Ausbeuten an **140** häufig > 50%.²⁴⁶

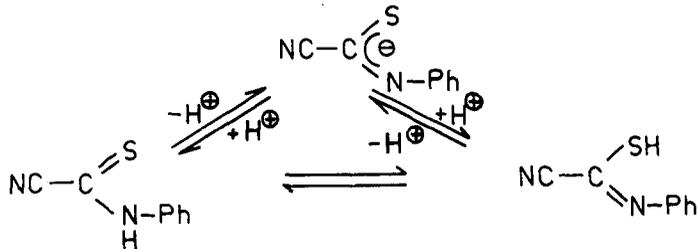
N-Monoalkylcyanothioformamide **140** sind durch Einwirkung von primären Aminen auf **137b** nur in Spuren erhältlich.¹⁴⁴ *N,N*-Disubstituierte **140** entstehen auch bei Einwirkung von Cyanid auf entsprechende *C*-Sulfonyl-thioformamide (**172**)²⁷¹ in hoher Ausbeute.



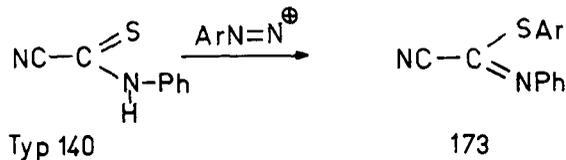
Neben den oben genannten Verfahren sind Cyanothioformamide (**140**) vereinzelt durch thermische H_2S -Eliminierung von *N,N*-Dimethyldithiooxamid,¹⁰⁴ durch Umsetzung von *N,N*-Dimethylcarbonylchlorid mit CuCN ,²⁷¹ von *N,N*-Diethyl-dithiooxamid mit basischem Bleicarbonat,¹⁴³ sowie durch Oxidation von Chloracetonitril mit Schwefel in Gegenwart von Amin²⁴⁸ dargestellt worden.

(2) *Eigenschaften und Reaktionen* Für weitere Umsetzungen wurden fast ausschließlich Cyanothioformanilide benutzt. Die prinzipiellen Reaktionsmöglichkeiten von **140** sind in Formelreihe 71 angegeben.

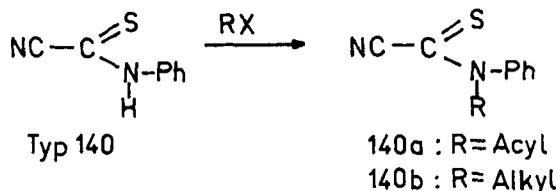
Umsetzung mit Elektrophilen Cyanothioformanilide **140** ($\text{R} = \text{Ph}$) können formal in zwei tautomeren Formen vorliegen.



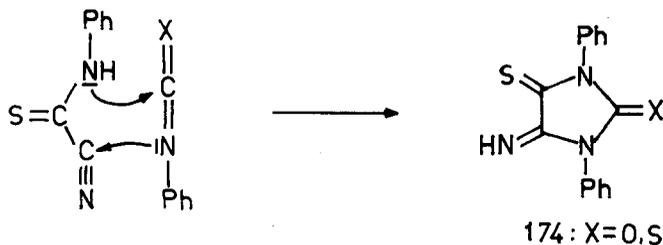
Dafür sprechen die bei der Umsetzung mit Elektrophilen entstehenden Produkte. Mit H_2O_2 läßt sich aus **140** ($\text{R} = \text{H}$) das *S*-Oxid darstellen. Dieses ist stabiler als der Ausgangsstoff.¹¹² Mit Iod in DMSO wird Cyanothioformanilid nahezu quantitativ in Cyanoformanilid umgewandelt.²⁷² Auch Aryldiazoniumsalze greifen am Schwefelatom von **140** ($\text{R} = \text{Ph}$) an, wobei *N*-Phenyl-*S*-arylcyanothioformimidate (**173**) entstehen.²⁷³



Bei der Umsetzung von **140** ($\text{R} = \text{Ph}$) mit Acylierungsmitteln bilden sich *N*-Acylothioformanilide (**140a**)^{258,259,265} und mit Alkylierungsmitteln *N*-Alkylcyanothioformanilide (**140b**).²⁶⁵

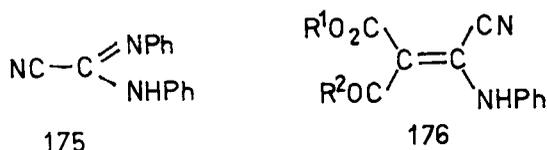


Phenylisocyanat oder -isothiocyanat greifen primär am N-Atom an. Nachfolgende Cyclisierung unter Beteiligung der Nitrilgruppe führt zu 5-Imino-1,3-diphenyl-4-thioxoimidazolin-2-on bzw. -thion (**174**).^{274,275,276} Durch H₂S werden die Verbindungen **174** unter anderem in *N*-Phenyl-dithiooxamid gespalten.

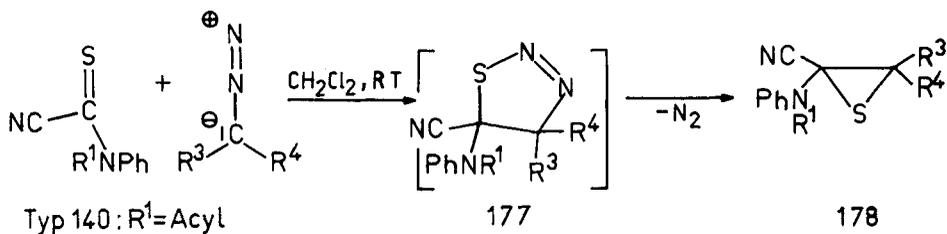


Umsetzung mit Nucleophilen Cyanothioformamide **140** addieren sehr leicht H₂S unter Bildung von Dithiooxamiden **85**.^{149,150,173,246} Mit verdünnter Natronlauge tritt Verseifung der Nitrilgruppe²⁶⁵ und mit H₂O₂ neben der Verseifung eine Desulfurierung der Thioamidgruppe unter Bildung von Oxamiden^{135,265} ein. Bei Einwirkung von Methylamin auf unsubstituiertes Cyanothioformamide (**140**) entsteht in geringer Menge *N,N'*-Dimethyldithiooxamid (**85**).¹⁰⁴ Danach muß das bei der Umamidierung der Thioamidfunktion zwischenzeitlich freigesetzte H₂S im genannten Falle die Sulphydrolyse der Nitrilfunktion bewirken. Siehe dazu auch Umsetzung von **140** mit Phenylhydrazin.¹⁷³ Kocht man Cyanothioformanilid mit Anilin in Benzen so bildet sich unter H₂S-Eliminierung Cyanofornamidin (**175**).²⁶⁵

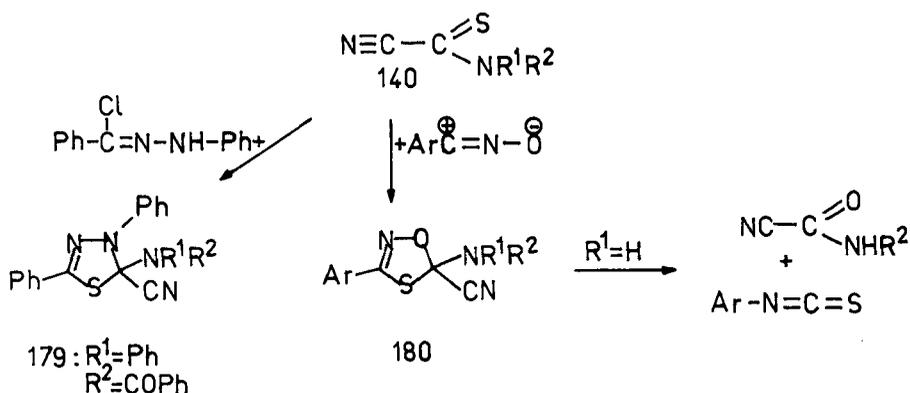
Eine Umsetzung am gleichen C-Atom erzielt man mit CH-aciden β -Dicarbonylverbindungen. Es entstehen Acrylnitrile **176**.²⁷⁷



Cycloaddition Diels-Alder-Reaktionen mit **140** sind bereits auf Seite 35 abgehandelt. Hier sei nur erwähnt, daß *N*-Aryl-cyanothioformamide **140** darüber hinaus mit 1,3-Dipolen umgesetzt wurden.²⁶⁰ So liefern Diazoverbindungen mit **140** Thiirane **178**, die über ein Thiadiazol-Intermediat **177** entstehen.

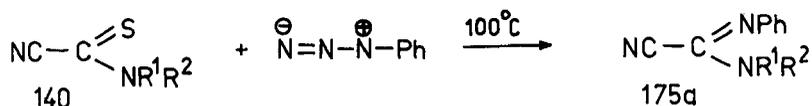


Mit Diphenylnitrilimin bilden sich Thiadiazoline **179** und mit Nitriloxiden Oxathiazoline **180**.²⁶⁰



Ist in **180** der Rest R^1 oder $\text{R}^2 = \text{H}$, so zerfallen diese Verbindungen in Senföle und Cyanofornamide.²⁶⁰

Vermutlich bilden auch Phenylazid und **140** miteinander Cycloaddukte, die aber unter N_2 - und S-Abspaltung Cyanofornamide **175a** liefern.²⁶⁰



Eine [2 + 2]-Cycloaddition unter Dimerisierung zum 1,3-Dithietan ist nur vom α -Naphthyl-cyanothioformamid **140** bekannt geworden.²⁶⁵ Auch die in der Regel leicht zugänglichen Cyanothioformamide (**140**) können demnach vielfältige Folgereaktionen eingehen und vom Synthesechemiker gezielt als C_2 -Synthesebaustein, als Thioamid oder als Thioacylcyanid genutzt werden.

ALLGEMEINES ZU PHYSIKOCHEMISCHEN UND STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN THIOOXALSÄUREVERBINDUNGEN

Redoxpotential- und UVS-Untersuchungen

Die Einführung von Schwefel in Carbonsäurederivate führt zu einer beträchtlichen Stabilisierung der betreffenden Radikalanionen. Dies kommt in einer Erniedrigung der elektronischen Redoxpotentiale zum Ausdruck. Bei einer Thiocarbonylgruppe ist sie besonders ausgeprägt.

Ein Vergleich der Halbstufenpotentiale von Thiobenzoessäureestern mit thioanalogen Oxalestern zeigt, daß letztere wesentlich leichter reduzierbar sind. Der Unterschied beträgt jeweils 430 mV.^{8,279} Der Ethoxycarbonylrest an einer (Thio-)Estergruppe begünstigt demnach gegenüber dem Phenylrest die Elektroreduktion deutlich. Dieser Effekt der Ethoxycarbonylgruppe wird auch über einen Phenylrest hinweg vermittelt. So sind die Unterschiede zwischen den entsprechenden Oxalestern und deren Phenylogen, den Terephthalsäureestern, nur gering.^{8,279}

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Thiooxalsäureester lassen sich in einem Einelektronenschritt reduzieren. Dieser elektrochemische Prozeß ist reversibel. Bei stärker negativem Potential treten weitere hier nicht aufgeführte Reduktionsstufen auf, die irreversibel zu Folgeprodukten abreagieren.⁸

Die gemessenen Redoxpotentiale zeigen den gleichen Trend wie die nach dem quantenchemischen PPP-Verfahren ermittelten LUMO-Energien^{7,9b} und machen die steigende Reduzierbarkeit der Oxalsäureverbindungen beim Einbau mehrerer Schwefelatome (vor allem als Thionoschwefel) deutlich.

Betrachtet man die Halbstufenpotentiale und UVS-Spektren (Tabelle 2), so wird erkennbar, daß bereits der Einbau von Thiol-Schwefel in den Oxalsäureester → Typ 9, 7 zu Veränderungen führt. Der Monothiolester Typ 9 weist eine längerwellige Absorption als der Oxalsäurediethylester auf. Diese Tendenz wird durch Einführung eines weiteren Thiolschwefels → Typ 7 fortgesetzt. Da sowohl der $n \rightarrow \pi^*$ als auch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang von 7 deutlich bathochrom verschoben sind, liegt hier offenbar ein energetisch tief liegendes π^* -Orbital vor.

Die Absenkung des LUMO und Elektroreduktionspotentials sollte umso größer sein je ähnlicher die benachbarten Carbonylssysteme sind, weil dadurch eine energetische Entartung und Aufspaltung der MO's eintreten kann (Typ 7, 4). Voraussetzung dafür ist aber eine ebene Konfiguration. Stärker wirkt sich ein Thionoschwefel → Typ 8 aus. Hinsichtlich der Elektroreduktion ($E_{1/2}$) und des UV-Spektrums (λ_{\max}) erweist sich der Effekt als ebenso wirksam wie der zweier Thiolestergruppen in Typ 7.

Die Nachbarschaft zweier Thionosysteme in Typ 4 führt zu einer ausgeprägten Veränderung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande.

Die normale Thionooxalester-Absorption tritt wie bei Typ 8 bei etwa 393 nm, aber mit fast doppelt so hohem Extinktionskoeffizienten auf. Daneben wird eine deutlich ausgeprägte Schulter bei 526 nm mit geringer Intensität beobachtet, die dem Übergang eines n -Elektrons in das niedrigste π^* -Orbital der konjugierten C=S-Gruppen zugeordnet wird.⁸ Eine weitere bathochrome Verschiebung des $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Orbitals ist bei den roten 1,1-Dithiooxalestern Typ 5 feststellbar. Mit Einbau eines dritten Schwefelatoms → Typ 3 ändert sich der farbgebende $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang weiter nach größerer Wellenlänge. Diese Verbindungen besitzen bereits eine violette Farbe.

Übrigens zeigt sich an den UV-Spektren der Thiooxalsäureester das gleiche Bild wie in der Benzoesäureesterreihe: Die bathochrome Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande nimmt in der Folge Ester, Thiol-, Thion- und Dithioester stetig zu.⁸

Bei Thiooxalesteramiden Typ 78–84 und vor allem bei Mono- und Dithiooxamiden ist das UV-Verhalten nicht ohne weiteres zu übersehen, da sterische Faktoren einen entscheidenden Einfluß haben können. So wird eine bathochrome Verschiebung durch Kopplung beider Carbonylssysteme nur in einer ebenen Konfiguration möglich.^{35,104} In der Thioamidreihe wurde die Beziehung zwischen experimentell bestimmten UV-Übergangsenergien und der Drehung in der zentralen C–C-Achse zur Abschätzung des Verdrillungswinkels benutzt.¹⁰⁴

Über ESR-Untersuchungen an Thiooxalsäurederivaten siehe.⁸

Strukturuntersuchungen Derivate der Oxalsäure und der Thiooxalsäuren besitzen in festem Zustand und in Lösung teils ebene, teils nichtebene Konformation. So sind bei Amiden und Thioamiden der Oxalsäure^{164,280} mit mindestens zwei Substituenten an

einem Stickstoffatom ebenso wie beim Oxalat-Ion (nur in Lösung) und bei den Thiooxalaten $[\text{CO}_2\text{-COS}]^{2-}$ **9b**, $[\text{COS-COS}]^{2-}$ **7b**, $[\text{CO}_2\text{-CS}_2]^{2-}$ **5b**, $[\text{COS-CS}_2]^{2-}$ **3b** und $[\text{CS}_2\text{-CS}_2]^{2-}$ **1b** die Molekülhälften um nahezu 90°C verdrillt (Interplanarwinkel $77\text{--}90^\circ$).^{14,40b,73,74,75,164,280,281}

Der Oxalsäuredimethylester, der 1,2-Dithiooxalsäure-S,S-dimethylester **7d** und der Trithiooxalsäure-S,S-dimethylester **3d**, sowie bisher untersuchte Halbestersalze und Halbesteramide von Oxal- und Thiooxalsäuren sind dagegen eben.^{40b,74,75,86} Ausschlaggebend für die Verdrillung sind sterische Wechselwirkungen. Im Falle der Dianionen sind es vermutlich intramolekulare elektrostatische Effekte, verbunden mit einer günstigeren, raumerfüllenderen Koordination.⁴¹

Obwohl man bei UVS-Untersuchungen Kopplungen zwischen den Thionosystemen konstatiert, erhält man bei röntgenographischen Kristallstrukturbestimmungen an Thiooxalsäure-estern und -amiden sowie -halbestern (ebenen Verbindungen)^{41,74,75,86} C-C-Bindungsabstände, die deutlich größer sind (bis 157 pm) als der für zwei sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome erwartete Wert von 151 ± 1 pm.²⁸² Als mögliche Erklärung für die Aufweitung der Bindung werden intermolekulare Kräfte im Kristallgitter gesehen.¹⁰⁴ Plausibler scheint die theoretische Deutung, daß die freien Elektronenpaare der Heteroatome in ein antibindendes σ -Orbital zwischen den Kohlenstoffatomen partiell abfließen.²⁸³ Dies ist nur bei ebenen Molekülen möglich und es zeigt sich an einer Vielzahl von Beispielen, daß es mit dem Auftreten eines Torsions-(Interplanar)-winkels zu einer Verkürzung des C-C-Abstandes kommt.^{74,164,280} Außergewöhnlich ist der C-C-Abstand im Tetrathiooxalat mit 146,1 pm.^{14,281}

NMR-Untersuchungen Die ^{13}C -NMR-Aufnahmen (Tabelle 2) lassen erkennen, daß gleichartig substituierte Carbonyl-C-Atome etwa gleiche chemische Verschiebungen aufweisen. Die Beeinflussung durch das in Nachbarschaft befindliche Carbonylsystem ist gering und sollte somit im wesentlichen durch induktive Effekte über die C-C-Bindung erfolgen.

Im Schema sind die an Oxalsäurederivaten gemessenen ^{13}C -chemischen Verschiebungen zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß das Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom in allen gemessenen Verbindungen weniger abgeschirmt ist als das entsprechende Carbonyl-C-Atom: Dies läßt sich auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse zurückführen. Infolge

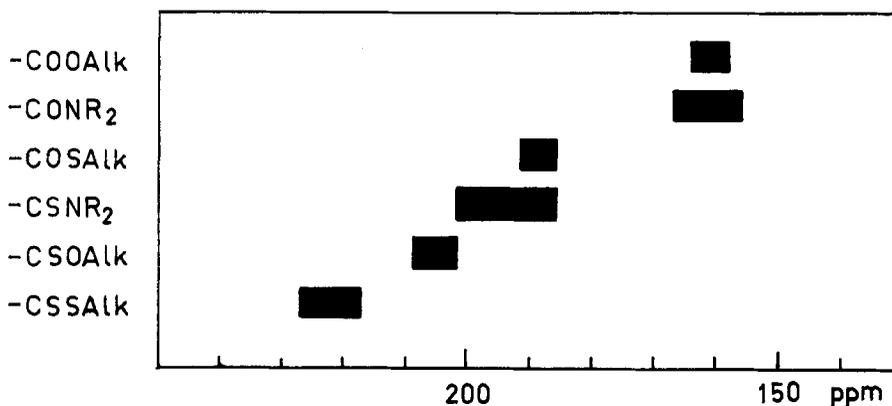
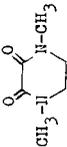
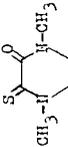
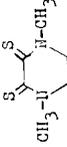


Tabelle 2. ^{13}C -NMR-, UV-Vis- und IR-Daten von Oxalsäurederivaten

Verbindung $\text{C}^1 \text{C}^2$	Typ	^{13}C -NMR: δ in ppm $\text{C}^1 \text{C}^2$	λ_{max} in nm $n \rightarrow \pi^*$	ϵ $\pi \rightarrow \pi^*$	IR-Daten in cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$
$\text{C}_1\text{H}_3\text{O-CO-CO-OC}_2\text{H}_5$		157,6	256 (1,87)	231	1725, 1705, 1447, 1280, 1270, 1245, 1210, 1140, 1115, 1070, 1040, 992, 860, 643, 618, 553, 510
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CO-CO-SC}_2\text{H}_5$	9	158,7 185,2	331 (1,70)	273 (3,83)	1765, 1700, 1470, 1430, 1385, 1310-1250, 1200, 1170, 1105, 1040, 1000, 980, 865, 820, 775
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S-CO-CO-SC}_2\text{H}_5$	7	188,1	393 (1,72) 374 (1,77)	282 (3,74)	1690, 1465, 1430, 1390, 1275, 1065, 980, 800, 760s, 665
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CO-CS-OC}_2\text{H}_5$	8	159 201	401 (1,28) 526 (0,68)	258 (3,87)	1760, 1482, 1460, 1405, 1382, 1290, 1190, 1135, 1105, 1015, 865, 775
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CS-CS-OC}_2\text{H}_5$	4	204,8	393 (2,25)	256 (3,95)	1650, 1475, 1460, 1480, 1380, 1275, 1160, 1120, 1060, 1022, 1000, 820 617, 635
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CO-CS-SCH}_3$	5	159,9 217,0	513 (1,19)	332 (3,92)	1740, 1480, 1460, 1420, 1380, 1325s, 1310s, 1265, 1135, 990, 960s, 865, 817 790, 765, 720
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S-CO-CS-SCH}_3$	3	187,7 222,3	557 (1,60)	328 (3,80)	1670, 1465, 1425, 1390, 1285, 1150, 1095, 1065, 975, 795, 722, 668
$\text{CH}_3\text{S-CS-CS-SCH}_3$	1	227,4	362 (3,80) 242 (3,71)	266 (3,50) keine (3,80)	1415, 1400, 1312, 1308, 950, 778, 702
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CO-CO-NH}_2$		158,6 160	272 (1,81)		1755, 1705, 1420, 1400, 1370, 1255, 1130, 1105, 880, 835s, 820, 720, 690, 525, 497

Table 2. (fortgesetzt)

Verbindung C ¹ C ²	Typ	¹³ C-NMR: δ in ppm C ¹ C ²	λ_{\max} in nm n \rightarrow π^*	ϵ $\pi \rightarrow \pi^*$	IR-Daten in cm ⁻¹ $\nu_{C=O}$
C ₂ H ₅ O-CO-CS-NH ₂	82	158,6 187,5	444 (1,41)	304 (3,87)	1745s, 1640, 1440, 1318, 1200, 1023, 965, 872, 830, 800, 735, 700, 605
C ₂ H ₅ O-CO-CS-N(CH ₃) ₂	82	163,6 189,2	357s (1,82)	282 (4,04) 239 (3,81)	1750-1735, 1550, 1480, 1455, 1410, 1375, 1305, 1240, 1160, 1070, 1015, 925, 865, 755, 558
C ₂ H ₅ S-CO-CS-N(CH ₃) ₂	81	190,7 193,3	375 (2,36)	307s (3,73) 291 (3,77) 272 (4,01) 243s (3,79)	1680, 1665s, 1547, 1425s, 1410, 1275, 1180, 1133, 965, 835, 555
C ₂ H ₅ O-CS-CS-N(CH ₃) ₂	80	208,6 201,8	368s (2,73)	305 (3,52) 269 (4,17) 241 (3,95)	1550, 1450, 1420, 1410, 1370, 1275, 1220, 1155, 1105, 1025, 995, 905, 815 680, 636, 543
C ₂ H ₅ S-CO-CO-N(CH ₃) ₂	84	191 162,5	253 (3,72)		1670, 1505, 1463, 1413, 1270, 1182, 1062, 1005, 855, 713, 635, 537
C ₂ H ₅ S-CS-CO-NH ₂	79	223,4 161,2	522 (1,52)	346 (3,91) 255s (3,83)	1715, 1597, 1465, 1377, 1150, 1065, 975, 780, 658, 550
CH ₃ S-CS-CO-NH ₂	79	224,3 160,9	516 (1,41)	343 (3,94) 238 (3,57)	1695, 1590, 1415, 1375, 1150, 992, 793, 657, 607, 575
H ₃ CS-CS-CONPh ₂	79	225,8 166,6	4,86 (1,54)	324 (4,06) 240	1675, 1605, 1505, 1360, 1320, 1120, 1020, 1005, 775, 760, 700, 685, 635

$\text{H}_3\text{CS-CS-CSNPh}_2$	78	227	200,6	434s (3,01)	343s (3,85) 289 (4,10) 262 (4,10)	1580, 1485, 1460, 1375, 1305, 1275, 1265, 1060, 1020, 955, 890, 750, 730, 690, 630, 610, 590
$(\text{CH}_3)_2\text{N-CS-CO-NH}_2$	86	192,1	166,5	365s (1,72)	285 (3,95) 245 (3,35)	1675, 1565, 1550s, 1420, 1400, 1270, 1175, 1080, 805, 705, 655, 625, 547
$(\text{CH}_3)_2\text{N-CS-CS-NH}_2$	85	199,7	194,7	362s (2,63)	297s (3,86) 273 (4,15) 260s (4,10)	1625, 1565, 1465, 1418, 1400, 1300, 1265, 1170, 1075, 940, 860, 645, 585
						
			157,2	326s (0,35)	240s (3,70)	1685, 1622s, 1505, 1490s, 1475s, 1435, 1410, 1380, 1340, 1270, 1210, 1115, 1092, 995, 810, 683, 565
						
	85	185,3	155,9	411 (1,43)	312 (3,87) 274s (3,61)	1677, 1537, 1495, 1463, 1405, 1355, 1273, 1205, 1158, 1110, 1050, 960, 900, 765, 690, 584
	86	186,6		487s (1,86) 410 (2,92)	317 (4,08) 257s (3,48)	1515, 1465, 1395, 1353, 1290, 1275, 1190, 1120, 1100, 1010, 905, 552

$^{13}\text{C-NMR}$ -Aufnahmen: in CDCl_3
 UV-Messungen: in CH_2Cl_2 (7 und **1** in Cyclohexan)
 IR-Spektren: Feststoffe in KBr, Flüssigkeiten in Substanz

der schlechteren Überlappung des 2p-Kohlenstofforbitals mit dem größeren 3p-Orbital des Schwefel gegenüber der 2p-2p-Überlappung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff resultiert eine schwächere π -Bindung im C=S-System. Da Schwefel außerdem durch freie d-Orbitale als Elektronenacceptor wirkt, sind die π -Bindungselektronen weitgehend am Schwefel lokalisiert. Hieraus ergibt sich eine stärkere Positivierung (Entschirmung) des C-Atoms. Die ^{13}C -Signale der Strukturtypen Dithioester, Thionester, Thiolester, Thioamid, Amid und Ester sind relativ lagekonstant. Die größten Differenzen in der chemischen Verschiebung weist die Thioamidgruppierung mit etwa 17 ppm auf, die wahrscheinlich auch durch unterschiedlichste geometrische Verhältnisse bedingt sind. Ähnliche große Differenzen werden auch an anderen Thioamiden beobachtet.²⁸⁴ Zur Korrelation der chemischen Verschiebung von C=O und C=S siehe.⁷

IR-Untersuchungen Eine Zuordnung von Schwingungsfrequenzen zur Carbonylgruppe ist auch an Oxalsäureverbindungen unproblematisch. Die $\nu_{\text{C=O}}$ ist die jeweils höchste Gerüstvalenzschwingung. Sie liegt beim Thiolester und Amid kürzerwellig als beim Ester. Infolge starker Kopplung von C-C- und C-S-Valenzschwingungen läßt sich dagegen keine allgemeine engbegrenzte Frequenzlage der $\nu_{\text{C=S}}$ angeben (vgl. Lit.,¹² S. 192).

Eine sichere Zuordnung kann nur für jeden Thionooxaläuretyp gesondert unter Heranziehung von Ramanspektren erfolgen. So werden beispielsweise folgende Zuordnungen, die aber nicht in jedem Falle gesichert sind, vorgenommen:

	Typ	$\nu_{\text{C=S}}$ [cm^{-1}]
MeS-CS-CS-SMe	1	1145 ^{14,16}
MeO-CS-CS-SMe	3	1138 ^{35,41,53}
EtO-CS-CS-OEt	4	1259, 1058 ⁴³
EtO-CO-CS-SEt	5	1259 ^{35,52,53}
EtO-CO-CS-OEt	8	1284 ⁵³
H ₂ N-CO-CS-SMe	79	1150 ^{35,86}
H ₂ N-CS-CO-OEt	82	830 ^{86,159}
H ₂ N-CS-CS-NHMe	85	836 ¹⁵⁵
MeHN-CS-CS-NHMe	85	1092 (KBr), 881 (CCl ₄), 879 (CS ₂) ¹⁵⁷
H ₂ N-CO-CS-NH ₂	86	911 ¹⁶²
MeHN-CO-CS-NHMe	86	779 ¹⁵⁵

Zur Untersuchung der Schwingungsspektren der Thiooxalate **3b**, **5b**, **7b** und **9b** siehe.⁷²

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. E. Winberg und D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2776 (1965).
2. D. H. Clemens, A. J. Bell und J. L. O'Brien, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3257.
3. W. Krasuski, D. Nikolaus und M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.*, **1982**, 1451.
4. W. Steinkopf und S. Müller, *Ber.*, **56**, 1931 (1923).
5. C. M. Lindsay, K. Smith, C. A. Brown und K. Betterton-Cruz, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 991 (1984).
6. H. Baganz und K. E. Krüger, *Chem. Ber.*, **91**, 509 (1958).
7. H. Viola, Dissertation B, Techn. Univ. Dresden, 1986.
8. J. Voß, K. Thimm und L. Kistenbrügger, *Tetrahedron*, **33**, 259 (1977); H. Günther und J. Voß, *J. Chem. Research (S)*, **1987**, 68.
9. (a) W. Bürger, Diplomarbeit, Techn. Univ. Dresden, 1984; (b) H. Hartenhauer, Diplomarbeit, Techn. Univ. Dresden, 1985.
10. T. Kissel, Dissertation, Marburg 1976.

11. K. Hartke und T. Gillmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **1986**, 1718.
12. S. Scheithauer und R. Mayer, "Thio- and Dithiocarboxylic Acids and Their Derivatives", in A. Senning (Ed.) "Topics in Sulfur Chemistry", Vol. 4, (George Thieme Publishers, Stuttgart, 1979).
13. J. Fabian, R. Mayer, P. Carsky und R. Zahradnik, *Z. Chem.*, **25**, 50 (1985).
14. P. Jeroschewski und P. Hansen, *Sulfur Rep.*, **7**, 1 (1986).
15. (a) Y. Sakurada, *Mem. Coll. Sci., Kyoto Univ. Ser. A*, **10**, 67 (1926) und **10**, 79 (1926); *Chem. Zbl.*, **1927 I**, 1300 und *Chem. Zbl.*, **1927 I**, 1301; (b) B. Fetkenheuer, H. Fetkenheuer und H. Lecus, *Ber.*, **60**, 2528 (1927).
16. T. Kissel, R. Matusch und K. Hartke, *Z. Chem.*, **8**, 318 (1976).
17. P. Jeroschewski, *Z. Chem.*, **21**, 412 (1981).
18. H. Lund, E. Hoyer und R. Gronbaek-Hazell, *Acta Chem. Scand.*, **B36**, 207 (1982).
19. P. Jeroschewski und P. Hansen, *Z. Chem.*, **22**, 223 (1982).
20. M. F. Hurley und J. Q. Chambers, *J. Org. Chem.*, **46**, 775 (1981).
21. K. Hartke, T. Kissel, J. Quante und R. Matusch, *Chem. Ber.*, **113**, 1898 (1980).
22. G. Steimecke und E. Hoyer, *DD-Pat.* **118,282** (1975); *C.A.*, **86**, 106562 (1977).
23. G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse und E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur*, **7**, 49 (1979).
24. M. Falsig und H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **B34**, 591 (1980).
25. R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke und J. Köster, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4519 (1983).
26. J. Köster und K. Hartke, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **317**, 995 (1984).
27. A. Orahovatz, M. I. Levinson, P. J. Carroll, M. V. Lakshmikantham und M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **50**, 1550 (1985).
28. K. Hartke, T. Kissel, J. Quante und G. Henssen, *Angew. Chem.*, **90**, 1016 (1978).
29. P. Hansen, P. Jeroschewski und H. U. Kibbel, *Z. Chem.*, **23**, 96 (1983).
30. J. Köster und K. Hartke, *Sulfur Lett.*, **1983**, 199.
31. J. Quante, Dissertation, Marburg 1979.
32. W. Thiel, R. Mayer und H. Viola, *DD-Pat.* **141,671** (1980); *C.A.*, **94**, 208868 (1981).
33. H. Viola, W. Thiel und R. Mayer, *DD-Pat.* **204,091** (1983); *C.A.*, **100**, 209793 (1984).
34. R. Mayer, W. Thiel und H. Viola, *DD-Pat.* **205,160** (1983); *C.A.*, **101**, 151833 (1984).
35. W. Thiel, Dissertation, Techn. Univ. Dresden, 1978.
36. (a) K. Hartke, J. Quante und T. Kämpchen, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 1482; (b) T. Gillmann und K. Hartke, *Chem. Ber.*, **119**, 2859 (1986).
37. K. Hartke, A. Kumar, J. Köster, G. Henssen, T. Kissel und T. Kämpchen, *Chem. Ber.*, **115**, 3096 (1982).
38. K. Hartke, A. Kumar und J. Köster, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 267.
39. (a) K. Hartke, A. Kumar, G. Henssen, J. Quante und T. Kämpchen, *Chem. Ber.*, **115**, 3107 (1982); (b) A. Kumar, K. Hartke und J. Köster, *Chem.-Ztg.*, **106**, 144 (1982).
40. (a) W. Stork und R. Mattes, *Angew. Chem.*, **87**, 452 (1975); (b) W. Meschede und R. Mattes, *Chem. Ber.*, **109**, 2510 (1976).
41. U. Niemer, K. Mennemann und R. Mattes, *Chem. Ber.*, **111**, 2113 (1978).
42. W. Thiel, H. Viola und R. Mayer, *Z. Chem.*, **17**, 366 (1977); *DD-PAT.* **127,428** (1977); *C.A.*, **89**, 42480 (1978).
43. K. Hartke und H. Hoppe, *Chem. Ber.*, **107**, 3121 (1974).
44. (a) H. Hoppe und K. Hartke, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **308**, 526 (1975).
44. (b) K. Hartke und M. Fallert, *ibid.*, **319**, 1098 (1986).
44. (c) M. Fallert und K. Hartke, *ibid.*, **320**, 43 (1987).
45. S. Hünig, W. Scheutzow, H. Schlaf und H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.*, **765**, 110 (1972).
46. K. Hartke und H. Hoppe, *Chem.-Ztg.*, **98**, 618 (1974).
47. B. A. Jones, J. S. Bradshaw, P. R. Brown, J. J. Christensen und R. M. Izatt, *J. Org. Chem.*, **48**, 2635 (1983).
48. J. S. Bradshaw, B. A. Jones und J. S. Gebhard, *J. Org. Chem.*, **48**, 1127 (1983).
49. K. Hartke, G. Henssen und T. Kissel, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 1665.
50. K. Hartke und A. Kumar, *Sulfur Lett.* **1**, 37 (1982).
51. K. Hartke und T. Gillmann, *Chem.-Ztg.*, **110**, 338 (1986).
52. J. Voß und H. Günther, *Synthesis*, **1978**, 849.
53. P. Stäglich, K. Thimm und J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.*, **1974**, 671.
54. I. Kertscher, Diplomarbeit, Techn. Univ. Dresden, 1977.
55. E. Vedejs, A. M. Arnost, J. M. Dolphin und J. Eustache, *J. Org. Chem.*, **45**, 2601 (1980).
56. H. O. Jones und H. S. Tasker, *J. Chem. Soc. (London)*, **95**, 1904 (1909); *Chem. Zbl.*, **1910 I**, 680.
57. R. Mattes, W. Meschede und W. Stork, *Chem. Ber.*, **108**, 1 (1975).
58. D. Coucouvanis, N. C. Baenzinger und S. M. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3875 (1973).

59. T. Imura, M. Ryan, G. G. Gordon und D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 984 (1984).
60. L. Golic, N. Bulc und W. Dietzsch, *Polyhedron*, **2**, 1201 (1983); *C.A.*, **100**, 77686 (1984).
61. K. Mennemann und R. Mattes, *J. Chem. Res. Synop.*, **1979**, 102; *C.A.*, **91**, 100178 (1979).
62. K. Mennemann und R. Mattes, *J. Chem. Res. Synop.*, **1979**, 100; *C.A.*, **91**, 133230 (1979).
63. H. Henning, W. Kumpf, K. Jurdeczka und R. Benedix, *J. Prakt. Chem.*, **319**, 444 (1977).
64. F. Arndt, E. Milde und G. Eckert, *Ber.*, **56**, 1982 (1923).
65. B. Krebs und G. Gattow, *Angew. Chem.*, **75**, 978 (1963).
66. A. Schönberg, B. König und E. Frese, *Chem. Ber.*, **98**, 3303 (1965).
67. B. Krebs und D. F. König, *Acta Crystallogr. B*, **25**, 1022 (1969).
68. A. Müller, B. Krebs und R. Ahlrichs, *Z. Naturforsch.*, **21b**, 389 (1966).
69. H.-J. Kyi und K. Praefcke, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 555.
70. J. Jentzsch, J. Fabian und R. Mayer, *Chem. Ber.*, **95**, 1764 (1962).
71. K. Thimm und J. Voß, *Z. Naturforsch.*, **30b**, 292 (1975).
72. R. Mattes, W. Stork und J. Kahlenberg, *Spectrochim. Acta*, **33A**, 643 (1977).
73. R. Mattes und W. Meschede, *Chem. Ber.*, **109**, 1832 (1976).
74. R. Mattes, W. Meschede und U. Niemer, *Chem. Ber.*, **110**, 2584 (1977).
75. U. Niemer und R. Mattes, *Chem. Ber.*, **111**, 2118 (1978).
76. G. Kiel, M. Dräger und U. Reuter, *Chem. Ber.*, **107**, 1483 (1974).
77. F. Dutron-Woitrin, Dissertation, Univ. Louvain-La-Neuve, 1979.
78. W. Thiel und R. Mayer, *Z. Chem.*, **23**, 247 (1983); *DD-Pat.* **215,311** (1984); *C.A.*, **103**, 87517 (1985).
79. H. Günther, Dissertation, Univ. Hamburg, 1980.
80. W. Thiel, H. Viola, R. Mayer und B. Schneider, *DD-Pat.* **203,910** (1983).
81. W. G. Phillips und K. W. Ratts, *J. Org. Chem.*, **37**, 1526 (1972).
82. K. Thimm und J. Voß, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 537.
83. W. Thiel und R. Mayer, *Z. Chem.*, **26**, 433 (1986).
84. W. Thiel, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
85. E. Jähne, Diplomarbeit, Techn. Univ. Dresden, 1979.
86. R. Mattes und F. Waldmann, *Z. Naturforsch.*, **38b**, 335 (1983).
87. R. Mayer, W. Thiel, H. Viola und E. Marks, *DD-Pat.* **203,540** (1983).
88. (a) H. U. Kibbel und J. Teller, *DD-Pat.* **140,884** (1979); *C.A.*, **94**, 174101 (1981); (b) J. Teller und H. U. Kibbel, *DD-Pat.* **209,827** (1984); *C.A.*, **102**, 78869 (1985).
89. (a) H. U. Kibbel und J. Teller, *DD-Pat.* **140,885** (1979); *C.A.*, **94**, 174102 (1981); (b) J. Teller und H. U. Kibbel, *DD-Pat.* **209,822** (1984); *C.A.*, **102**, 45936 (1985).
90. J. Teller und H. U. Kibbel, *DD-Pat.* **209,823** (1984); *C.A.*, **102**, 78868 (1985).
91. J. Teller und H. U. Kibbel, *DD-Pat.* **209,824** (1984); *C.A.*, **102**, 78867 (1985).
92. J. Teller, H. U. Kibbel und P. Hansen, *DD-Pat.* **209,825** (1984); *C.A.*, **102**, 78866 (1985).
93. J. Teller und H. U. Kibbel, *DD-Pat.* **209,826** (1984); *C.A.*, **102**, 45935 (1985).
94. A. Weddige, *J. Prakt. Chem.*, **9**, 133 (1874).
95. W. Walter und K.-D. Bode, *Liebigs Ann. Chem.*, **660**, 74 (1962).
96. A. Reissert, *Ber.*, **37**, 3708 (1904).
97. R. Raetz und R. Schroeder, *J. Org. Chem.*, **23**, 1931 (1958).
98. F. Becke und H. Hagen, *Chem.-Ztg.*, **93**, 474 (1969).
99. R. W. Boon, *J. Chem. Soc. (London)*, **1945**, 601.
100. J. J. Batch, C. F. Rowe, K. P. Parry und D. K. Lawrence, *GB-Pat.* **1,578,719** (1980); *C.A.*, **95**, 24574 (1981).
101. (a) P. Schmidt und J. Druery, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1560 (1955); (b) R. Schmidt, W. Guillard, D. Heermann, M. Hofmann, *J. Heterocycl. Chem.*, **20**, 1447 (1983); (c) J. Dost, M. Heschel und J. Stein, *J. Prakt. Chem.* **328**, 551 (1986).
102. R. R. Schmidt und D. Heermann, *Chem. Ber.*, **114**, 2825 (1981).
103. K. H. Jung, R. R. Schmidt und D. Heermann, *Chem. Ber.*, **114**, 2834 (1981).
104. B. Persson und J. Sandström, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1059 (1964).
105. H. Neunhoeffer und H. Hamann, *Liebigs Ann. Chem.*, **184**, 283.
106. T. Vanek, V. Velkova und J. Gut, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **49**, 2492 (1984).
107. P. T. Kaye, G. D. Meakins, C. Willbe und P. R. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1981**, 2335.
108. R. K. Behera, P. W. Dhal und A. Nayak, *Indian J. Biochem. Biophys.*, **18**, 229 (1981).
109. T. Vanek, J. Farkas und J. Gut, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **44**, 1339 (1979).
110. V. Pouzar und M. Havel, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **46**, 2758 (1981).
111. P. Kocovsky, P. Drasar, V. Pouzar und M. Havel, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **47**, 108 (1982).
112. W. Walter und K. D. Bode, *Liebigs Ann. Chem.*, **698**, 131 (1966).
113. F. Hyus, R. Merenyi, Z. Janousek, L. Stella und H. G. Viehe, *Angew. Chem.*, **91**, 650 (1979).

114. D. Bartolomew und I. T. Kay, *Tetradedron Lett.*, **1979**, 2827.
115. H. U. Kibbel, B. Lampe, S. Schütt und F. Tesch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **480**, 186 (1981).
116. J. Goerdeler und H. Schenk, *Angew. Chem.*, **75**, 675 (1963).
117. J. Goerdeler und H. Schenk, *Chem. Ber.*, **98**, 2954 (1965).
118. J. Goerdeler und K. Jonas, *Chem. Ber.*, **99**, 3572 (1966).
119. H. Schenk, *Chem. Ber.*, **99**, 1258 (1966).
120. O. Tsuge, M. Tashiro, R. Mizuguchi und S. Kanemasa, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **14**, 1055 (1966); *C.A.*, **66**, 2544 (1967).
121. O. Tsuge, S. Kanemasa und M. Tashiro, *Tetradedron*, **24**, 5205 (1968).
122. J. Goerdeler, R. Schimpf und M.-L. Tiedt, *Chem. Ber.*, **105**, 3322 (1972).
123. (a) J. Goerdeler und H. Schenk, *Chem. Ber.*, **98**, 3831 (1965); (b) J. Goerdeler und H. Lüdke, *Chem. Ber.*, **103**, 3393 (1970).
124. W. Walter und K.-D. Bode, *Angew. Chem.*, **78**, 517 (1966).
125. W. Walter und J. Voß, "The Chemistry of Thioamides" in J. Zabicky (Ed.) "The Chemistry of Amides" Kap. 8 (The Chemistry of Functional Groups), Interscience Publ., London-New York-Sydney-Toronto, 1970.
126. R. N. Hurd und G. De La Mater, *Chem. Rev.*, **61**, 59 (1961).
127. G. Jander und H. Schmidt, *Chem.-Ztg.*, **46**, 49 (1943).
128. C. Völckel, *Liebigs Ann. Chem.*, **38**, 314 (1841).
129. R. Anschütz, *Liebigs Ann. Chem.*, **254**, 263 (1889).
130. E. Urbschat, *DE-Pat.* **868,908** (1953); *C.A.*, **50**, 2662 (1956).
131. R. N. Hurd, G. De La Mater, G. C. McElheny, R. J. Turner und V. H. Wallingford, *J. Org. Chem.*, **26**, 3980 (1961).
132. O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.*, **262**, 357 (1891).
133. G. Forssell, *Ber.*, **24**, 1846 (1891).
134. H. Lehr und H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 489 (1944).
135. R. A. Naylor und E. O. Hook, *US-Pat.* **2,723,969** (1965); *C.A.*, **50**, 4548 (1956).
136. (a) C. L. Levesque, *US-Pat.* **2,525,075** (1950); *C.A.*, **45**, 2499 (1951); (b) C. L. Levesque, *US-Pat.* **2,525,416** (1950); *C.A.*, **45**, 1623 (1951).
137. C. L. Levesque, *US-Pat.* **2,531,283** (1950); *C.A.*, **45**, 3412 (1951).
138. B. Milligan und J. M. Swan, *J. Chem. Soc. (London)*, **1961**, 1194.
139. BASF AG, *FR-Pat.* **1,560,926** (1969); *C.A.*, **72**, 54878 (1970).
140. H. M. Woodburn, W. Platek und E. L. Graminsky, *J. Org. Chem.*, **23**, 319 (1958).
141. O. Wallach, *Ber.*, **13**, 527 (1880).
142. R. Zielke und H. Mägerlein, *Synthesis*, **1975**, 47.
143. G. Bähr, *Angew. Chem.*, **73**, 628 (1961).
144. H. U. Kibbel, M. Kücken, E. Peters und H. Weber, *J. Prakt. Chem.*, **323**, 41 (1981).
145. W. Thiel, H. Viola und R. Mayer, *Z. Chem.*, **24**, 326 (1984); *DD-Pat.* **142,045** (1980); *C.A.*, **95**, 42399 (1981).
146. B. J. Hanske, M. E. Matthews, J. A. Conkling und H. P. Perzanowski, *J. Org. Chem.*, **32**, 1579 (1967).
147. R. Mayer, H. Viola und W. Thiel, *DD-Pat.* **142,045** (1979); *C.A.*, **95**, 42399 (1981).
148. P. Hansen, H. U. Kibbel und G. Erfurt, *Z. Chem.*, **16**, 267 (1976).
149. B. Kumelj und M. Tisler, *Vestnik Sloven. Kem. Društva*, **5**, 69 (1958); *Chem. Zbl.*, **1961**, 12804.
150. A. D. Grabenko und P. S. Pelkis, *Zhur. Obshch. Khim.*, **30**, 1222 (1960).
151. H. L. Klöpping und G. J. M. van der Kerk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **70**, 917 (1951).
152. J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.*, **1974**, 1220.
153. R. Isakson, T. Liljefors und J. Sandström, *J. Chem. Res. Synop.*, **1981**, 43; *C.A.*, **95**, 25019 (1981).
154. J. J. Girerd und O. Kahn, *Angew. Chem.*, **94**, 386 (1982).
155. H. O. Desseyn, A. J. Aarts und M. A. Herman, *Spectrochim. Acta*, **34A**, 59 (1965).
156. R. A. Domisse, A. J. Aarts, J. A. Lepoivre und H. O. Desseyn, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88**, 261 (1979).
157. H. O. Desseyn, A. J. Aarts, E. Esmans und M. A. Herman, *Spectrochim. Acta*, **35A**, 1203 (1979).
158. A. J. Aarts, H. O. Desseyn und M. A. Herman, *Transit. Met. Chem. (Weinheim)*, **3**, 144 (1978).
159. H. O. Desseyn, B. J. Van der Veken und M. A. Herman, *Appl. Spectrosc.*, **32**, 101 (1978).
160. A. J. Aarts und M. A. Herman, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **86**, 757 (1977).
161. J. A. Lepoivre, H. O. Desseyn und F. C. Alderweireldt, *Org. Magn. Reson.*, **6**, 279, 284 (1974).
162. H. O. Desseyn und M. A. Herman, *Spectrochim. Acta* **23A**, 2457 (1967).
163. B. Long, P. Markey und P. J. Wheatley, *Acta Cryst.*, **7**, 140 (1954); *C.A.*, **48**, 4923 (1954).
164. G. Adiwidjaja und J. Voß, *Chem. Ber.*, **110**, 1159 (1977).
165. (a) A. C. Fabretti, G. C. Franchini, G. C. Pellacani und G. Peyronel, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 163 (1976).

165. (b) L. Henriksen, R. Isaksson, T. Liljefors und J. Sandström, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **35**, 489 (1981).
166. H. Wojahn, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **285**, 375 (1952).
167. W. Walter und J. Curts, *Chem. Ber.*, **93**, 1511 (1960).
168. N. M. Sheina, V. P. Izvekov, M. K. Papay, K. Toth und E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **92**, 261 (1977).
169. J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.*, **1974**, 1231.
170. G. Dedichen, *Avh. Norske Vidensk.-Akad. Oslo I, Mat.-Natur-Klasse*, **1936**, 42; *Chem. Zbl.*, **1937 I**, 86.
171. F. Ephraim, *Ber.*, **22**, 2305 (1889).
172. G. A. Pearse und R. T. Pflaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6505 (1959).
173. E. Bamberger und P. de Gruyter, *Ber.*, **26**, 2385 (1883).
174. M. Saga und T. Shono, *J. Polymer. Sci.*, **B4**, 869 (1966).
175. W. Walter, H. W. Lücke und J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 1808.
176. H. W. Roesky, H. Hofmann, W. Clegg, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.*, **21**, 3798 (1982).
177. F. Ephraim, *Ber.*, **24**, 1027 (1891).
178. R. G. Ketcham, Univ. Microfilms (Ann. Arbor. Mich.) Publ. No. 18302, *Dissertation Abstr.*, **16**, 1584 (1956); *C.A.*, **51**, 2739 (1957).
179. J. R. Johnson, D. H. Rotenberg und R. Ketcham, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4046 (1970).
180. R. Ketcham und J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2719 (1960).
181. G. H. Sawdey, *DE-Pat.* **1,161,137** (1964); *C.A.*, **60**, 10687 (1964).
182. J. Preston, *J. Heterocycl. Chem.*, **2**, 441 (1965).
183. H. T. Fikrat und J. F. Oneto, *J. Pharm. Sci.*, **51**, 527 (1962).
184. D. A. Thomas, *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 457 (1970).
185. W. Weißflog, *Z. Chem.*, **19**, 24 (1979).
186. F. Moll, *Techn. Hochschule Brunswick, Kongr. Pharm. Wiss. Vortr. Originalmitt.*, **23**, Münster (Westfalen), *Ger.*, **1963**, 317; *C.A.*, **62**, 6469 (1965).
187. J. Preston, *Faserforsch. Textiltech.*, **22**, 3153 (1971).
188. J. Preston, *J. Polymer. Sci.*, **B4**, 267 (1966).
189. J. C. Fox, *J. Polymer. Sci.*, **A2**, 267 (1964).
190. J. R. Sonnenfeld, *US-Pat.* **3,457,231** (1969); *C.A.*, **71**, 71245 (1969).
191. K. Venkataraman und V. N. Iyer, "Anthraquinoid Vat Dyes" in K. Venkataraman (Ed.) "The Chemistry of Synthetic Dyes", Bd. 5, S. 171, (Academic Press, New York and London, 1971).
192. H. U. Kibbel und G. Götz, *Z. Chem.*, **21**, 138 (1981).
193. O. Wallach, *Nachr. K. Ges. Wiss. Götting.*, **1899**, 7; *Chem. Zbl.*, **1899 II**, 1024.
194. H. W. Roesky, H. Hofmann, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **40b**, 124 (1985).
195. P. Karrer und M. C. Sanz, *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1779 (1943).
196. P. Karrer, P. Leiser und W. Graf, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 624 (1944).
197. P. Karrer und F. Forster, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 315 (1945).
198. P. Karrer und J. Schukri, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 820 (1945).
199. P. Karrer und W. Graf, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 824 (1945).
200. V. P. Arya, *Indian J. Pharm.*, **40**, 5 (1978); *C.A.*, **89**, 6267 (1978).
201. S. N. Sawhney und G. S. Dhindsa, *Indian J. Chem.*, **22B**, 1044 (1983).
202. J. Preston, *J. Polymer. Sci.*, **C23**, 441 (1968).
203. J. Gasteiger und C. Herzig, *Tetrahedron*, **37**, 2607 (1981).
204. D. T. Longone und H. H. Un, *J. Polymer. Sci.*, **A3**, 3117 (1965).
205. R. Ketcham, R. Kappe und E. Ziegler, *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 223 (1973).
206. R. P. Welcher, M. E. Castellion und V. P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2541 (1959).
207. American Cyanamid Co., *GB-Pat.* **831,001** (1960); *C.A.*, **54**, 19496 (1960).
208. K. H. Slotta und R. Tschesche, *Ber.*, **60**, 1024 (1927).
209. H. M. Atkinson, *J. Chem. Soc. (London)*, **105**, 1290 (1914).
210. B. Milligan und J. M. Swan, *J. Chem. Soc. (London)*, **1959**, 2969.
211. F. Asinger, A. Saus, H. Offermanns und H. D. Hahn, *Liebigs Ann. Chem.*, **691**, 82 (1966).
212. G. F. Duffin und J. D. Kendall, *J. Chem. Soc. (London)*, **1956**, 3189.
213. P. Brookes, R. J. Clark, A. T. Fuller, M. P. Mijovic und J. Walker, *J. Chem. Soc. (London)*, **1960**, 916.
214. A. M. Woodburn und B. G. Pantler, *J. Org. Chem.*, **19**, 863 (1954).
215. J. V. Metzger, "Thiazole and its Derivatives" in A. Weissberger und E. T. Taylor (Eds.) "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Bd. 34, (Interscience Pub., John Wiley and Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto, 1979).

216. H. Möller, *Liebigs Ann. Chem.*, **749**, 1 (1971).
217. G. Gattow und W. Behrendt, "Carbon Sulfides and Their Inorganic and Complex Chemistry", in A. Senning (Ed.) "Topics in Sulfur Chemistry" Vol. 2, (Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 1977).
218. H. U. Kibbel und P. Hansen, *Z. Chem.*, **21**, 121 (1981).
219. G. Bähr und G. Schleitzer, *Chem. Ber.*, **88**, 1771 (1955).
220. H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4756 (1962).
221. R. Mayer, H. Viola und W. Thiel, *Z. Chem.*, **19**, 56 (1979).
222. R. Mayer, W. Thiel, H. Viola und E.-A. Jauer, *DD-Pat.* **133,663** (1979); *C.A.*, **91**, 74217 (1979).
223. G. Bähr, G. Schleitzer und H. Bieling, *Chem. Techn.*, **8**, 597 (1956).
224. G. Bähr, *Angew. Chem.*, **68**, 525 (1956).
225. G. Bähr, *Angew. Chem.*, **70**, 606 (1958).
226. H. Hahn, G. Mohr und A. van Schoor, *DE-AS* **1,158,056** (1963); *C.A.*, **60**, 5341 (1964).
227. Merck A. G., *FR-Pat.* **1,337,440** (1963); *C.A.*, **60**, 2791 (1964).
228. L. J. Epley und L. W. Honk, *J. Organometal. Chem.*, **87**, 317 (1975).
229. R. Engler und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **390**, 73 (1972).
230. G. Bähr und G. Schleitzer, *Chem. Ber.*, **90**, 438 (1957).
231. R. Engler, M. Dräger und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **403**, 81 (1974).
232. M. Dräger und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **387**, 300 (1972).
233. M. Dräger und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **387**, 281 (1972).
234. E. Ciganek und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.*, **33**, 541 (1968).
235. H. G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella und Z. Janousek, *Angew. Chem.*, **91**, 991 (1979).
236. R. Mayer, *Quart. Rep. Sulfur Chem.*, **5**, 125 (1970).
237. H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4772 (1962).
238. H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4782 (1962).
239. H. E. Simmons, R. D. Vest, D. C. Blomstrom, J. R. Roland und T. C. Clairns, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4746 (1962).
240. W. Wolf, E. Degener und S. Petersen, *Angew. Chem.*, **72**, 963 (1960).
241. E. Hoyer, W. Dietzsch und W. Schroth, *Z. Chem.*, **11**, 41 (1971).
242. J. Fabian, H. Viola und R. Mayer, *Tetrahedron*, **23**, 4323 (1967).
243. A. Reiter, P. Hansen und H. U. Kibbel, *Z. Chem.*, **17**, 134 (1977).
244. A. Reiter, P. Hansen und H. U. Kibbel, *Z. Chem.*, **17**, 221 (1977).
245. H. U. Kibbel, J. Teller, P. Hansen und A. Reiter, *J. Prakt. Chem.*, **322**, 769 (1980).
246. P. Hansen und H. U. Kibbel, *Z. Chem.*, **16**, 182 (1976).
247. M. Friese, F. Dietze, R. Szargan, E. Hoyer und H. U. Kibbel, *Z. Chem.*, **22**, 455 (1982).
248. F. Dutron-Woitrin, R. Merenyi und H. G. Viehe, *Synthesis*, **1985**, 79.
249. C. De Diego, E. Gomez und C. Avendano, *Heterocycles*, **23**, 649 (1985).
250. J. Teller und H. U. Kibbel, *DD-Pat.* **144,767** (1980); *C.A.*, **95**, 24303 (1981).
251. J. Teller, Dissertation, Univ. Rostock, 1981.
252. H. U. Kibbel und T. Tesch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **476**, 33 (1981).
253. (a) H. U. Kibbel, M. Knippel, P. Hansen und J. Schröder, Vortrag zur Hauptjahrestagung der Chemischen Gesellschaft der DDR, 3.-5.12.1984; (b) P. Hansen, H. U. Kibbel, M. Knippel und J. Schroeder, *DD-Pat.* **233,563** (1986); *C.A.*, **105**, 133361 (1986); (c) H. U. Kibbel und J. Schroeder, *DD-Pat.* **233,562** (1986); *C.A.*, **105**, 133362 (1986); (d) P. Hansen und M. Knippel, *DD-Pat.* **233,567** (1986); *C.A.*, **105**, 133363 (1986).
254. D. M. Vyas und G. W. Hay, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1971**, 1411.
255. D. M. Vyas und G. W. Hay, *Canad. J. Chem.*, **49**, 3755 (1971).
256. D. M. Vyas und G. W. Hay, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1975**, 180.
257. W. Hoederath und K. Hartke, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **317**, 938 (1984).
258. K. Friedrich und M. Zamkanei, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2139.
259. K. Friedrich und M. Zamkanei, *Chem. Ber.*, **112**, 1867 (1979).
260. K. Friedrich und M. Zamkanei, *Chem. Ber.*, **112**, 1873 (1979).
261. S. Proskow, *US-Pat.* **3,026,304** (1962); *C.A.*, **57**, 11032 (1962).
262. G. Jenner und M. Papadopoulos, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 725 (1985).
263. B. Sturm und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **510**, 136 (1984).
264. M. T. Leplawy und A. Redlinsky, *Synthesis*, **1975**, 504.
265. A. Reissert und K. Brüggemann, *Ber.*, **57**, 981 (1924).
266. J. G. Olin, *US-Pat.* **3,287,102** (1966), **3,318,675** (1967); *C.A.*, **66**, 55252 (1967), **67**, 72700 (1967).
267. R. Appel, J. Haller, M. Plempel und H. Janssen, *DE-OS* **2,848,221** (1980); *C.A.*, **93**, 186358 (1980).
268. R. Mayer, E. Förster und B. Matauschek, *DD-Pat.* **212,387** (1984); *C.A.*, **102**, 1130645 (1985).
269. R. Appel, H. Janssen, M. Siray und F. Knoch, *Chem. Ber.*, **118**, 1633 (1985).

270. J. E. Moore, *US-Pat.* **4,059,590** (1977); *C.A.*, **88**, 50874 (1978).
271. N. H. Nilsson, A. Senning, S. Karlsson und J. Sandström, *Synthesis*, **1972**, 314.
272. M. Mikolajczyk und J. Luczak, *Synthesis*, **1975**, 114.
273. E. P. Nesynov, M. M. Besprozvannaya und P. S. Pelkis, *Z. Org. Khim.*, **5**, 58 (1969).
274. R. Ketcham und E. Schaumann, *J. Org. Chem.*, **45**, 3748 (1980).
275. E. P. Papadopoulos, *J. Org. Chem.*, **44**, 3858 (1979).
276. I. Khattak, R. Ketcham, E. Schaumann und G. Adiwidjaja, *J. Org. Chem.*, **50**, 3431 (1985).
277. S. E. J. Glue und I. T. Kay, *Synthesis*, **1977**, 607.
278. American Cyanamid Co., *GB-Pat.* **831,002** (1960); *C.A.*, **54**, 19496 (1960).
279. J. Voß, K. Schlapkohl und W. Schmüser, *J. Chem. Research (M)*, **1977**, 1801.
280. G. Adiwidjaja und J. Voß, *Chem. Ber.*, **109**, 761 (1976).
281. H. Lund, E. Hoyer und R. G. Hazell, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **36**, 207 (1982).
282. R. S. Mulliken, *Tetrahedron*, **6**, 68 (1959).
283. R. D. Brown und R. D. Harcourt, *Austr. J. Chem.*, **16**, 737 (1963).
284. H. O. Kalinowski, W. Lubosch und D. Seebach, *Chem. Ber.*, **110**, 3733 (1977).