

Synthese von 1,3-Dithiol-2-thion-Derivaten durch Phasentransfer-Dithiocarboxylierung von CH-aciden O-Alkyl-dithiokohlensäurediestern

Wolfgang Dölling, Almut Vogt und Manfred Augustin*

Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-4010 Halle (Saale),
Deutsche Demokratische Republik

Synthesis of 1,3-Dithiol-2-thione Derivatives by Phase Transfer Dithiocarboxylation of CH-Acidic O-Alkyl Dithiocarbonates

Summary. CH-Acidic O-alkyl dithiocarbonates **1** react with carbon disulfide in a one-pot synthesis under basic conditions (NaH in *DMF* or phase transfer conditions) and S-alkylation to novel 1,3-dithiole-2-thiones **3-6**. The structure of these compounds and supporting n.m.r., ir and mass spectra are discussed.

Keywords. 1,3-Dithiole-2-thiones; Dithiocarboxylation; O-Alkyl dithiocarbonates; Cyclocondensation; Phase transfer dithiocarboxylation; Carbon disulfide.

Einleitung

Eine neue Methode zur Synthese von 1,3-Dithiol-2-thion-Derivaten besteht in der durch uns aufgefundenen Cyclokondensation von CH-aciden Verbindungen vom Dithiokohlensäure-Typ mit Schwefelkohlenstoff unter Baseneinwirkung [1].

Da das Base-Lösungsmittel-System von besonderer Bedeutung für die Dithiocarboxylierungsreaktion von methylenaktiven Verbindungen ist, haben wir diese Cyclokondensation unter den Phasentransfer-Bedingungen untersucht.

Dalgaard et al. [2, 3] setzten CH-acide Verbindungen wie Malonsäurediethylester, Malodinitril, Cyanessigester oder 1,3-Diketone unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse mit Schwefelkohlenstoff um und erhielten nach Alkylierung Keten-S,S-acetale bzw. Dithiocarbonsäureester.

Werden S-Phenacyl-piperidin-1-dithiocarbonsäureester unter den Phasentransferbedingungen mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart wäßriger Kalilauge umgesetzt, so erhält man nach Methylierung die entsprechend substituierten Keten-S,S-acetale [4]. Im Gegensatz dazu gelingt es, die 1,3-Dithiol-2-thion-Derivate in höherer Ausbeute zu isolieren, wenn man die CH-aciden O-Alkyl-dithiokohlensäurediester unter diesen Bedingungen umsetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden wird die Anwendung dieser Methode auf die Dithiocarboxylierung von Dithiokohlensäure-Derivaten **1** vorgestellt, in denen die methylenaktive Gruppierung über das S-Atom mit dem Kohlensäurestrukturelement verbunden ist. Die sich davon ableitenden Carbanionen können eine zusätzliche Stabilisierung erfahren, die mit den Besonderheiten des Schwefelatoms und des elektronischen Einflusses der Thiocarbonylgruppe zusammenhängen. Solche heterostabilisierten Carbonionen wurden in den letzten Jahren zunehmend für Synthesen genutzt [5, 6]. Dabei wird ein verbesserter Zugang zu den 4-Alkylthio-1,3-dithiol-2-thionen **3** ermöglicht (Schema 1). Keten-S,S-acetalbildung konnte nicht beobachtet werden. Nach Methylierung isoliert man die in der nachfolgenden Tabelle 1 näher charakterisierten Verbindungen **3 a—i**.

Wie der Tabelle 1 entnommen werden kann, erhält man sowohl durch eine homogene Reaktionsführung [1] als auch durch das Phasentransferverfahren (PTC) die gleichen substituierten 1,3-Dithiol-2-thione, wobei das letztere zu deutlich besseren Ausbeuten führt.

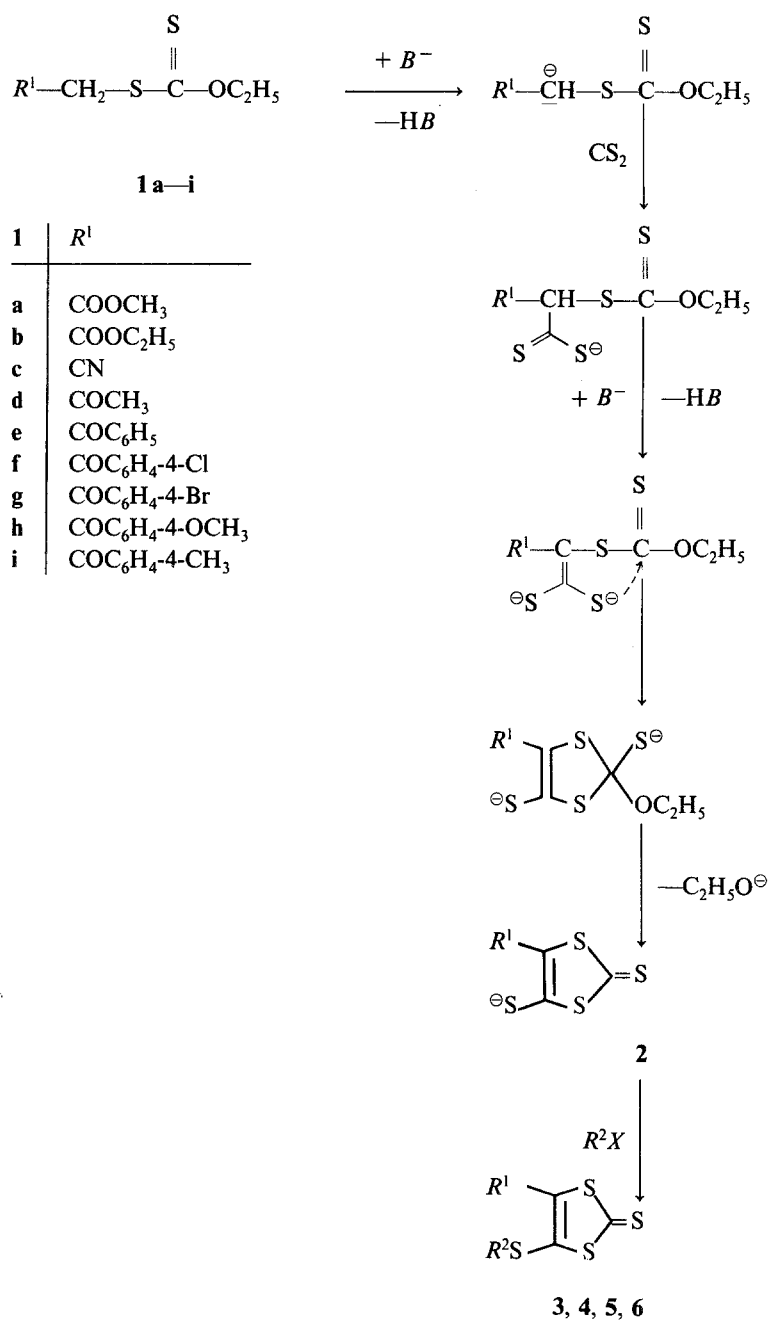
Die Synthese der für unsere Arbeiten notwendigen Derivate der Dithiokohlensäure gelingt sehr leicht aus Kaliummethylxanthogenat und α -Halogenessigsäurederivaten bzw. Phenacylhalogeniden oder Halogenaceton.

Diese allgemein anwendbare Eintopfreaktion von **1 a—i** mit CS₂ führt über **2** zu 4,5-substituierten 1,3-Dithiol-2-thionen, die in 5-Position Acceptorsubstituenten besitzen. Diese zusätzliche Aktivierung der Methylengruppe in den Verbindungen **1** scheint notwendig, da es uns bisher nicht gelungen ist, O-Ethyl-S-ethyl-, O-Ethyl-S-methylthiomethyl- oder O-Ethyl-S-propargyl-dithiokohlensäure-diester in die entsprechenden cyclischen Verbindungen durch Reaktion mit Schwefelkohlenstoff umzuwandeln. Für das Vorliegen des Anions **2** spricht u. a. die Tatsache, daß bei Alkylierung mit Chlormethylmethylthioether vergleichsweise eine hohe Ausbeute an Verbindung **4 c** erreicht werden konnte. Die Struktur der Verbindungen **3 a—i** wurde mit Hilfe der ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-Spektroskopie sowie in einigen Fällen zusätzlich durch massenspektrometrische Untersuchungen gesichert.

Auffallend war zunächst in den ¹H-NMR-Spektren das Fehlen der Signale für die Gruppierung C₂H₅O des Dithiokohlensäurerestes, die in den Ausgangsverbindungen **1 a—i** vorhanden sind. Dies bedeutet für uns, daß die Keten-S,S-acetal-Struktur auszuschließen ist. Die Strukturen der Reaktionsprodukte stehen im Einklang mit den in Tabelle 1 aufgelisteten ¹H-NMR-Signalen. Ebenso stützen die ¹³C-NMR-Spektren die Strukturen. Die Thiocarbonylgruppe erscheint bei den für diese Heterocyclen typischen ¹³C-chemischen Verschiebungswerten in der Größenordnung von 200 bis 208 ppm. Auch können die beiden weiteren Kohlenstoffatome des Ringsystems in ihren ¹³C-chemischen Verschiebungen zugeordnet werden.

In den IR-Spektren finden sich intensive Banden der ν (S₂C=S)-Schwingung im Bereich von 1 005 bis 1 090 cm⁻¹. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen, die Reuter und Gattow bei den 4-Alkylthio-1,3-dithiol-2-thionen gefunden haben [7]. Die entsprechenden Werte können der Tabelle 1 entnommen werden.

Die Massenspektren der Verbindungen **3 b** und **3 c** weisen den Molpeak bei $m/e = 252$ (100%) bzw. 205 (100%) auf. Im Massenspektrum der Verbindung **3 b** finden sich Fragmentierungsteile, die für das 1,3-Dithiol-2-thion sprechen:



- 3 a-i** $R^2 = CH_3$
4 a-h $R^1 = COOC_2H_5$ R^2 (s. Tab. 2)
5 a-h $R^1 = COOCH_3$ R^2 (s. Tab. 3)
6 a-h $R^1 = COCH_3$ R^2 (s. Tab. 4)

Schema 1

Tabelle 1. 4-Methylthio-5-subst.-1,3-dithiol-2-thione

Verb. Nr.	R ¹	Schmp. [°C] (umkrist. aus)	Ausbeute [%]		IR $\nu = \text{cm}^{-1}$ (Nujol, +KBr)	¹ H-NMR [δ in ppm] (CDCl ₃)
			NaH/DMF	PTC		
3a	COOCH ₃	144—146 (<i>n</i> -Butanol)	51	72	1705 (C=C), 1060, 1040, 1005 (C=S)	2.56 (s, 3H, SCH ₃) 3.82 (s, 3H, OCH ₃)
3b	COOC ₂ H ₅	129—130 (Methanol)	65	72	1700 (C=O), 1065, 1050, 1030 (C=S)	1.32 (t, 3H, CH ₃) 2.54 (s, 3H, SCH ₃) 4.25 (q, 2H, CH ₂) 2.60 (s, 3H, SCH ₃)
3c	CN	114—115 (<i>n</i> -Butanol)	55	75	2220 (C≡N), 1080, 1060, 1040 (C=S)	2.23 (s, 3H, CH ₃) 2.52 (s, 3H, SCH ₃) 2.58 (s, 3H, SCH ₃) 7.9—8.3 (m, 5H, Aromat)
3d	COCH ₃	167—169 (Acetonitril)	55	72	+1680 (C=O), 1040, 1020 (C=S)	2.52 (s, 3H, SCH ₃) 2.58 (s, 3H, SCH ₃) 7.9—8.3 (m, 5H, Aromat)
3e	COC ₆ H ₅	145—146 (Acetonitril)	40	58	+1630 (C=O), 1080, 1050, 1010 (C=S)	7.9—8.3 (m, 5H, Aromat)
3f	COC ₆ H ₄ -4-Cl	162—163 (Acetonitril)	45	65	+1625 (C=O), 1095, 1085, 1010 (C=S)	2.52 (s, 3H, SCH ₃) 7.3—7.65 (m, 4H, Aromat)
3g	COC ₆ H ₄ -4-Br	181—183 (<i>n</i> -Butanol)	69	70	1620 (C=O), 1075, 1030, 1002 (C=S)	(CDCl ₃ /DMSO- <i>d</i> ₆) 2.57 (s, 3H, SCH ₃), 7.6—7.77 (m, 4H, Aromat)
3h	COC ₆ H ₄ -4-OCH ₃	135—137 (Acetonitril)	55	70	1620 (C=O), 1075 (C=S)	—
3i	COC ₆ H ₄ -4-CH ₃	150—152 (Ethanol)	50	—	1615 (C=O), 1060, 1030, 1015 (C=S)	2.38 (s, 3H, CH ₃), 2.50 (s, 3H, SCH ₃), 7.24 (d, 2H, Aromat), 7.56 (d, 2H, Aromat)

Tabelle 2. 5-Alkylthio-2-thioxo-1,3-dithiol-4-carbonsäureethyl-ester

Nr.	R^2	Schmp. [°C] (umkrist. aus)	Ausbeute [%]			Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse ber./gef.	
			NaH/DMF	PTB			C	H
4a	C_2H_5	97—98 (Methanol)	94		$C_8H_{10}O_3S_4$ (266.42)	36.07	3.78	
4b	$CH_2C_6H_5$	114—116 (<i>n</i> -Butanol)	40		$C_{13}H_{12}O_2S_4$ (328.50)	36.17	3.67	
4c	CH_2SCH_3	62—63 (Methanol)	79		$C_8H_{10}O_2S_5$ (298.49)	47.53	3.68	
4d	$CH_2COOC_2H_5$	85—86 (Methanol)	35	60	$C_{10}H_{12}O_4S_4$ (324.45)	47.68	3.54	
4e	$CH_2COC_6H_5$	132—133 (<i>n</i> -Butanol)	47	72	$C_{14}H_{12}O_3S_4$ (356.49)	32.19	3.38	
4f	$CH_2COC_6H_4-4-OCH_3$	40—42 (Methanol)	20	56	$C_{15}H_{14}O_4S_4$ (386.52)	31.97	3.41	
4g	$CH_2COC_6H_4-4-Cl$	151—152 (Acetonitril)	32	65	$C_{14}H_{11}O_3S_4Cl$ (390.94)	37.00	3.73	
4h	CH_2CN	138—139 (Methanol)		50	$C_8H_7NO_2S_4$ (277.38)	36.54	3.82	
						47.20	3.37	
						47.27	3.38	
						49.65	3.63	
						49.66	3.40	
						43.01	2.81	
						43.57	2.91	
						34.65	2.53	
						34.58	2.48	

Tabelle 3. 5-Alkylthio-2-thioxo-1,3-dithiol-4-carbonsäuremethylester

Nr.	R^2	Schmp. [°C] (umkrist. aus)	Ausb. [%] PTC	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			IR $\nu = \text{cm}^{-1}$ Nujol
					ber./gef.	H	S	
5a	CH_2CH_3	97—98.5 (Ethanol)	80	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_4$ (252.39)	33.31 33.42	3.19 3.21	50.82 50.67	1 070, 1 710
5b	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	79—81 (Ethanol)	75	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_4$ (266.42)	36.06 36.06	3.78 3.78	48.14 48.43	1 075, 1 715
5c	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	135—137.5 (Acetonitril)	55	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_4$ (314.46)	45.83 45.70	3.20 3.18	40.78 40.84	1 065, 1 685
5d	$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	108—109 (<i>n</i> -Butanol)	62	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_4$ (296.40)	32.42 32.64	2.72 2.66	43.27 43.27	1 070, 1 700, 1 740
5e	$\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	140—142 (<i>n</i> -Butanol)	76	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_4$ (342.46)	45.59 45.51	2.94 3.05	37.45 36.69	1 060, 1 650, 1 675
5f	$\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$	156—157.5 (<i>n</i> -Butanol)	75	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{S}_4\text{Br}$ (421.36)	37.05 37.47	2.15 2.30	30.44 29.19	1 065, 1 675, 1 700
5g	CH_2CONH_2	170—172.5 (Ethanol)	65	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}_4$ (281.39)	29.88 30.38	2.51 2.62	44.57 44.39	1 070, 1 680, 3 190, 3 200
5h	CH_2COCH_3	112—114.5 (Ethanol)	53	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{S}_4$ (280.40)	34.26 34.43	2.88 2.69	45.74 46.02	ber. N 4.97 gef. N 4.90

Tabelle 4. 4-Acetyl-5-alkylthio-1,3-dithiol-2-thione

Nr.	R ²	Schmp. [°C] (umkrist. aus)	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse ber./gef.				IR $\nu = \text{cm}^{-1}$ Nujol, +KBr
					C	H	S	N	
6a	C ₂ H ₅	93—94 (Ethanol)	70	C ₇ H ₈ OS ₄ (236.39)	35.56 35.58	3.41 3.37	54.26 54.27	—	1075, 1640
6b	CH ₂ C ₆ H ₅	116—117 (Ethanol)	60	C ₁₂ H ₁₀ OS ₄ (298.46)	48.28 48.17	3.47 3.36	42.97 43.08	—	1070 ⁺ , 1640 ⁺
6c	CH ₂ COOCH ₃	97—97.5 (<i>n</i> -Butanol)	63	C ₈ H ₈ O ₃ S ₄ (280.40)	34.26 34.66	2.87 2.99	45.74 45.25	—	1070, 1665, 1735
6d	CH ₂ COOC ₂ H ₅	87—88 (<i>n</i> -Butanol)	68	C ₉ H ₁₀ O ₃ S ₄ (294.43)	36.71 36.33	3.42 3.42	43.50 43.05	—	1075, 1655, 1720
6e	CH ₂ COC ₆ H ₅	156—158.5 (<i>n</i> -Butanol)	80	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ S ₄ (326.47)	47.82 47.90	3.08 3.08	39.30 39.47	—	1080, 1660, 1685
6f	CH ₂ COC ₆ H ₄ -4-Cl	147—148.5 (<i>n</i> -Butanol)	76	C ₁₃ H ₉ O ₂ S ₄ Cl (360.91)	44.26 44.32	2.52 2.80	34.54 33.72	—	1070, 1655, 1680
6g	CH ₂ COC ₆ H ₄ -4-Br	177—178.5 (<i>n</i> -Butanol)	78	C ₁₃ H ₉ O ₂ S ₄ Br (405.37)	38.51 38.32	2.23 2.02	31.64 31.26	—	1080, 1650, 1680
6h	CH ₂ COC ₆ H ₄ -4-OCH ₃	90—92 (<i>n</i> -Butanol)	75	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ S ₄ (356.49)	47.16 47.16	3.39 3.38	35.98 —	—	1070, 1690, 1725
6i	CH ₂ COCH ₃	190—191 (<i>n</i> -Butanol)	65	C ₈ H ₈ O ₂ S ₄ (264.40)	36.34 36.37	3.05 3.08	48.51 —	—	1065, 1640, 1655
6k	CH ₂ CN	123—124 (Ethanol)	60	C ₇ H ₃ NOS ₄ (247.37)	33.98 33.78	2.03 1.96	— —	—	1065, 1650, 2180
6l	CH ₂ CONH ₂	166—167 (Ethanol)	65	C ₇ H ₇ NO ₂ S ₄ (265.39)	31.70 31.58	2.64 2.82	48.31 48.22	—	1070, 1650, 1680, 3190, 3205

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr.	R^2	Schmp. [°C] (umkrist. aus)	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			IR, $\nu = \text{cm}^{-1}$ Nujol, + KBr
					ber./gef.	C	H	
6m	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	72 (Ethanol)	69	$\text{C}_8\text{H}_8\text{OS}_4$ (248.40)	38.67 38.65	3.24 3.21	50.63 50.53	1 075, 1 655
6n	$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	135—136 (Ethanol)	66	$\text{C}_8\text{H}_6\text{OS}_4$ (246.38)	39.00 39.05	2.46 2.47	52.05 51.53	1 065, 1 635, 2 200 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3 215 ($\equiv\text{C}-\text{H}$)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$) **6e**: 2.41 (s, 3H, CH_3), 4.83 (s, 2H, SCH_2), 7.48—7.95 (m, 5H, Arom.).
6f: 2.41 (s, 3H, CH_3), 4.76 (s, 2H, SCH_2), 7.44—7.91 (m, 4H, Arom.).
6g: 2.40 (s, 3H, CH_3), 4.83 (s, 2H, SCH_2), 7.64—7.83 (m, 4H, Arom.).
6m: MS (m/e) 248 (70%, M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.36 (s, 3H, CH_3), 3.54—3.63 (2d, 2H, CH_2), 5.21—5.40 (m, 2H, CH_2), 5.68—5.86 (m, 1H, CH).
6n: MS (m/e) 246 (100%, M^+); $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , $\text{DMSO}-d_6$): 2.40 (s, 3H, CH_3), 2.90 (t, 1H, CH), 3.93 (d, 2H, S— CH_2).

$m/e = 224$ ($M-C_2H_4$) 24%, 180 ($M-CO_2C_2H_5$) 32%, 103 ($SCCSCH_3$)⁺ 78%, 91 ($SCSCH_3$)⁺ 46% und 88 (C_2S_2)⁺ 40%.

Neben Alkylhalogeniden wurden auch α -Halogen-carbonylverbindungen, α -Halogenessigsäurederivate und Chlormethylmethylthioether eingesetzt. Darüber hinaus gelang es nach dem Phasentransferverfahren zu den Allyl- bzw. Propargyl-derivaten zu gelangen.

Während bei der Umsetzung mit den ungesättigten Halogenverbindungen Allylchlorid und Propargylbromid nach der Methode Natriumhydrid/*DMF* kein kristallines Produkt erhalten wurde, bereitete die Alkylierung nach dem Phasentransferverfahren keine Schwierigkeiten. Es wurden in nahezu 70% iger Ausbeute das 5-Acetyl-4-allylthio-1,3-dithiol-2-thion **6m** und das 5-Acetyl-4-propargylthio-1,3-dithiol-2-thion **6n** isoliert. Beide Verbindungen wurden mit elementaranalytischen und spektroskopischen Mitteln eindeutig charakterisiert. Das IR-Spektrum von **6m** zeigt Banden bei $\nu = 915, 985, 1075, 1465, 1625$ und 1655 cm^{-1} , die charakteristisch für C=C-, C=O- und C=S-Bindungen sein sollten.

Das ¹H-NMR-Spektrum steht mit der Struktur gleichfalls in Übereinstimmung. In CDCl₃ finden wir folgende Signale (δ in ppm): 2.36 (s, 3 H, CH₃) der Acetylgruppe. Für die Allylgruppe finden wir drei Signale bei 3.54—3.63 (2 d, 2 H, CH₂), 5.21—5.40 (m, 2 H, CH₂) sowie 5.68—5.86 (m, H, CH). Das Massenspektrum von **6m** zeigt den Molpeak M^+ bei $m/e = 248$ (70%) und Fragmente, die die Struktur bestätigen [8]. Das ¹H-NMR-Spektrum von **6n** zeigt ein Dublett, bei $\delta = 3.93$ (d, 2 H, CH₂) ppm, das den Methylenprotonen entspricht. Das Signal ist, beeinflusst durch die Nachbarschaft des Schwefelatoms, tieffeldverschoben. Die Protonen der Methylengruppe geben ein Signal bei $\delta = 2.4$ ppm (s, 3 H, CH₃). Das acetylenische Proton ist bei $\delta = 2.90$ ppm (t, H, CH) als Triplet sichtbar und ebenfalls nach tieferem Feld verschoben. Das IR-Spektrum (Nujol) von **6n** zeigt die typischen Acetylenvalenzschwingungen bei $\nu = 3215$ (C \equiv C—H) und 2200 (C \equiv C). Die C=O-Absorption befindet sich bei 1635 cm^{-1} und die C=S-Gruppe läßt sich bei 1065 cm^{-1} erkennen. Einen weiteren Strukturbeweis liefert das Massenspektrum. Der Molpeak M^+ $m/e = 246$ (100%) ist gleichzeitig Basispeak.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heitzschmikroskop nach Boetius bestimmt und stellen unkorrigierte Werte dar. Die Elementaranalysen wurden im Mikromaßstab mit dem Elementalanalyser nach Carlo Erba, die IR-Spektren mit „Specord“ der Firma VEB Carl Zeiss Jena, die ¹H-NMR-Spektren mit Varian HA-100, WP-200 (Bruker) und AC-80 (Bruker) angefertigt. Die letzteren Geräte dienen auch zur Anfertigung der 50 MHz ¹³C-NMR-Spektren. Als Standard diente *HMDS*, die Messungen wurden bei 32 °C durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1,3-Dithiol-2-thionen in NaH/*DMF*

0.01 mol eines Dithiokohlensäureesters **1a—i** und 0.76 g Schwefelkohlenstoff werden in 100 ml abs. Dimethylformamid (*DMF*) gelöst. Unter Kühlung im Eis/Kochsalz-Bad (-10 °C) und Stickstoffatmosphäre trägt man portionsweise 0.02 mol Natrium-*tert.*-butylat bzw. Natriumhydrid ein. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur und versetzt mit 4 g Methyljodid (geringer Überschuß). Das Reaktionsgemisch erwärmt sich und bildet einen dicken Brei. Nach einstündigem Rühren gießt man auf Eis. Das Produkt wird abgesaugt und umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur 1,3-Dithiol-2-thion-Synthese nach dem Phasentransferverfahren

0.01 mol Dithiokohlensäureester **1 a–i** werden in 5 ml Schwefelkohlenstoff gelöst und zu 0.02 mol Triethylbenzylammoniumsalz, 0.04 mol Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser und 10 ml Chloroform gegeben. Nachdem 15 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, tropft man unter Eiskühlung 0.011 mol Alkylierungsmittel (geringer Überschuß) zu und läßt bei Raumtemperatur 1 h nachrühren. Dann werden die Schichten getrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und i. V. eingengt. Man erhält gelbe kristalline Substanzen, die durch Umkristallisation gereinigt werden.

5-Methylthio-2-thioxo-1,3-dithiol-4-carbonsäuremethylester (3 a)

$C_6H_6O_2S_4$ (236.56). Ber. C 30.21, H 2.53, S 53.76; gef. C 30.35, H 2.47, S 54.12. ^{13}C -NMR (δ in ppm, $CDCl_3$): 207.6 (C=S), 159.0 (C=O), 154.8, 120.4, 52.9 (OCH₃), 18.4 (SCH₃).

5-Methylthio-2-thioxo-1,3-dithiol-4-carbonsäureethylester (3 b)

$C_7H_8O_2S_4$ (252.31). Ber. C 33.32, H 3.19, S 50.83; gef. C 33.14, H 3.19, S 50.82. ^{13}C -NMR (δ in ppm, $CDCl_3$): 207.7 (C=S), 158.6 (C=O), 154.4, 121.0, 62.4 (OCH₂), 18.4 (SCH₃), 14.3 (CH₃).

5-Methylthio-2-thioxo-1,3-dithiol-4-carbonitril (3 c)

$C_5H_3NS_4$ (205.31). Ber. C 29.25, H 1.47, N 6.82, S 62.46; gef. C 29.39, H 1.46, N 6.72, S 62.67. ^{13}C -NMR (δ in ppm, $CDCl_3$): 205.6 (C=S), 155.1, 108.9, 104.9, 19.0 (SCH₃).

4-Acetyl-5-methylthio-1,3-dithiol-2-thion (3 d)

$C_6H_6OS_4$ (222.35). Ber. C 32.41, H 2.27, S 57.67; gef. C 32.22, H 2.63, S 57.51.

4-Benzoyl-5-methylthio-1,3-dithiol-2-thion (3 e)

$C_{11}H_8OS_4$ (284.40). Ber. C 46.45, H 2.84, S 45.09; gef. C 46.38, H 2.66, S 45.75.

4-(4-Chlorbenzoyl)-5-methylthio-1,3-dithiol-2-thion (3 f)

$C_{11}H_7ClOS_4$ (318.86). Ber. C 41.43, H 2.21, S 40.22; gef. C 41.35, H 1.78, S 40.18. ^{13}C -NMR (δ in ppm, $CDCl_3$): 206.5 (C=S), 182.5 (C=O), 155.5, 136.3, 139.7, 129.8, 129.1, 19.0 (SCH₃).

4-(4-Brombenzoyl)-5-methylthio-1,3-dithiol-2-thion (3 g)

$C_{11}H_7OS_4Br$ (363.34). Ber. C 36.37, H 1.93, S 35.26; gef. C 36.53, H 2.06, S 35.43. ^{13}C -NMR (δ in ppm, $CDCl_3/DMSO-d_6$): 165.8 (C=O), 155.7, 114.2, 19.0 (SCH₃). C=S-Signal nicht zu finden, Substanz fällt beim Vermessen aus, Löslichkeit zu gering.

4-(4-Methoxybenzoyl)-5-methylthio-1,3-dithiol-2-thion (3 h)

$C_{12}H_{10}O_2S_4$ (313.84). Ber. C 45.83, H 3.21, S 40.78; gef. C 45.58, H 3.21, S 40.97.

5-Methylthio-4-(4-tolyl)-1,3-dithiol-2-thion (3 i)

$C_{12}H_{10}OS_4$ (298.47). Ber. C 48.29, H 3.38; gef. C 47.95, H 3.46.

Literatur

- [1] Augustin M., Dölling W., Vogt A. (1983) Z. Chem. **23**: 333
- [2] Dalgaard L., Kolind-Anderson H., Lawesson S. O. (1973) Tetrahedron **29**: 2077
- [3] Dalgaard L., Jensen L., Lawesson S. O. (1974) Tetrahedron **30**: 93
- [4] Dölling W., Khoudary K., Augustin M., Baumeister U., Hartung H. (1988) Tetrahedron **44**: 4399
- [5] Krief A. (1980) Tetrahedron **36**: 2531
- [6] Beak P., Becker P. D. (1982) J. Org. Chem. **47**: 3855
- [7] Reuter U., Gattow G. (1976) Z. Anorg. Allg. Chem. **421**: 143
- [8] Vogt A. (1987) Dissertation A. Univ. Halle

Eingegangen 12. Dezember 1988. Angenommen 31. Januar 1989