

Synthese von 3,3-Bis(alkylthio)-2-(2-thioxo-benzo-2*H*-1,3-thiazol-3-yl)-acrylsäure-Derivaten und Kristallstruktur des entsprechenden Ethyl 3,3-Bis(methylthio)acrylats

Wolfgang Dölling*, Cornelia Herrmann, Manfred Augustin, Robert Ahnert, Frank Heinemann und Helmut Hartung

Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-O-4010 Halle/Saale, Bundesrepublik Deutschland

Synthesis of 3,3-Bis(alkylthio)-2-(2-thioxo-benzo-2*H*-1,3-thiazole-3-yl) Acrylic Acid Derivatives and Crystal Structure of the Corresponding Ethyl 3,3-Bis(methylthio)acrylate

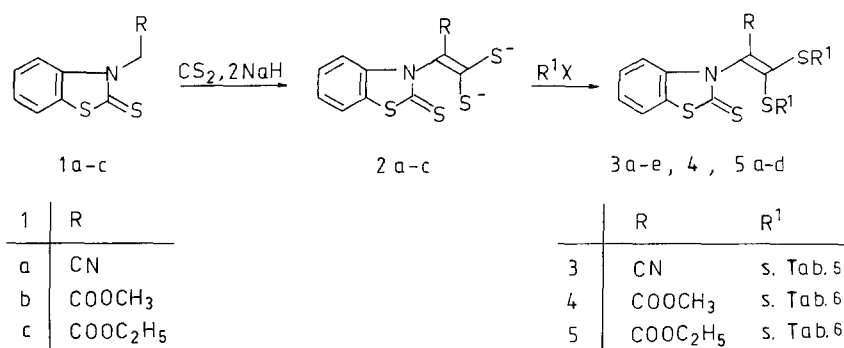
Summary. The 3,3-bis(alkylthio)-2-(2-thioxo-benzo-2*H*-1,3-thiazole-3-yl)acrylonitriles **3 a–e**, the methyl and ethyl acrylates **4** and **5 a–d**, respectively, are prepared by dithiocarboxylation of the corresponding derivatives of acetic acid **1 a–c**. The crystal structure of ethyl 3,3-bis(methylthio)-2-(2-thioxo-benzo-2*H*-1,3-thiazole-3-yl)acrylate **5 a** has been determined by X-ray analysis.

Keywords. Dithiocarboxylation; 3,3-Bis(alkylthio)acrylonitriles; Carbon disulfide; Ketene dithioacetal.

Einleitung

S-(Benzthiazol-2-yl)-thioglycolsäurederivate oder 2-(Phenacylthio)-benzthiazole reagieren mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart starker Basen überraschenderweise unter Cyclisierung und Spaltung des Benzothiazolrestes zu substituierten 1,3-Dithiol-2-thionen und nicht zu den zu erwartenden Keten-S,S-acetalen [1]. Als Alkylierungsmittel wird dabei vorzugsweise Methyljodid verwendet.

Es war nun der Frage nachzugehen, welches Reaktionsverhalten 2-Thioxo-benzo-2*H*-1,3-thiazol-3-yl)acetonitril **1 a** oder -essigsäureester **1 b, c** unter basischen Bedingungen (Deprotonierung, Bildung eines α -Stickstoffcarbanions) gegenüber Schwefelkohlenstoff zeigen. Kürzlich wurden von anderer Seite Untersuchungen publiziert, nach denen bei der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Estern, die nur ein α -H-Atom besitzen, O-(1-Alkoxy-2,2-dialkyl-vinyl)-S-alkyl-dithiokohlensäure-diester nach Alkylierung erhalten werden [2]. Wir möchten unsere Ergebnisse mitteilen, bei denen ausgehend von **1 b** bzw. **1 c** keine Xanthogenat-Bildung gefunden wird. Ferner kommt es zu keiner Ringöffnung, wie die Röntgenkristall-



Schema 1

strukturuntersuchung von **5 a** beweist. Wir erhalten vielmehr die Keten-S,S-acetale **3**, **4** bzw. **5**.

Ergebnisse und Diskussion

Die für unsere Untersuchungen benötigten 2-(2-Thioxo-benzo-2*H*-1,3-thiazol-3-yl)-essigsäure-Derivate werden ausgehend von 2-Mercaptobenzothiazol erhalten. Zu **1 a** gelangt man über Hydroxymethylierung, Umsetzung mit Thionylchlorid und nach anschließender Reaktion mit Kaliumcyanid in *DMF* bzw. *DMSO* bei 30 °C [3]. **1 b** und **1 c** bilden sich durch Reaktion von 2-Methylthio-benzothiazol mit Bromessigsäuremethyl- bzw. -ethylester nach [4]. **1 a – c** reagieren als aktivierte α -N-Methylenverbindungen über entsprechende Carbanionen mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung geminaler Endithiolate **2 a – c**.

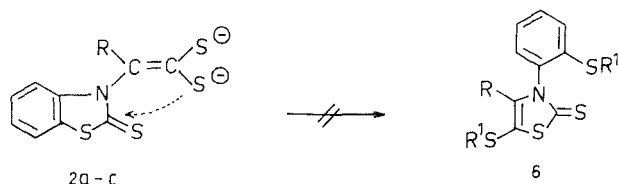
Während die Dithiocarboxylierung von 2-Cyanmethylbenzazol-Derivaten nach Methylierung zu den Keten-S,S-acetalen führt [5], verlaufen Umsetzungen von Schwefelkohlenstoff mit S-(Benzazol-2-yl)-thioglycolsäure-Derivaten und 2-(Phenacylthio)-benzazolen derart, daß nach Primärangriff von CS₂ an das Carbanion das intermediäre Endithiolat entsteht. Dieses reagiert weiter unter Ringöffnung des Benzazolsystems durch Thiolatangriff an die 2-Position. Reaktionsergebnisse sind die substituierten 1,3-Dithiol-2-thione [1, vgl. auch 6].

2 a – c als vermutliche Intermediate reagieren nicht unter Öffnung des Benzothiazolrestes, man erhält vielmehr nach Alkylierung die substituierten Keten-S,S-acetale **3**, **4** bzw. **5**. Die IR-Spektren von **3** weisen bei $\tilde{\nu} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ eine für die Cyanogruppe typische Valenzschwingung auf. In den entsprechenden Verbindungen **4** bzw. **5** erscheint bei 1700 cm^{-1} die charakteristische Carbonylbande der Estergruppierung.

Auch die Massenspektren dieser Syntheseprodukte stehen in Übereinstimmung mit den hierfür zu erwartenden Resultaten. Zur Bestätigung der vorgeschlagenen Strukturen wurden ¹³C-NMR-Spektren von ausgewählten Vertretern der Verbindungen **3**, **4** bzw. **5** herangezogen (Tab. 7).

Die Zuordnung der einzelnen C-Atome ist möglich. Sie steht aber auch nicht im Gegensatz zu der der isomeren Struktur **6** (vgl. Schema 2).

Die ¹H-NMR-Spektren verschiedener Vertreter der dargestellten (2-Thioxo-benzo-2*H*-1,3-thiazol-3-yl)-keten-S,S-acetale zeigen Besonderheiten im Erschei-



Schema 2

nungsbild der Protonensignale einiger Gruppierungen im Molekül. Im vorliegenden Fall **5 a** findet man neben dem erwarteten Triplet bei 0.86 ppm für die CH₃-Gruppe, den beiden Singulets bei 1.92 und 2.29 ppm für die SCH₃-Gruppen und dem Multiplett bei 6.78–7.23 ppm für die Aromatenprotonen ein Spektrum höherer Ordnung für die OCH₂-Gruppe der Estergruppierung bei 3.94 ppm. Ähnliche Erscheinungen werden auch bei den ¹H-NMR-Aufnahmen anderer Derivate beobachtet. Gallo bzw. Sandström untersuchten die gehinderte Rotation der Ethyl- bzw. Isopropylgruppe an N-Alkyl-thiazolidin-2-thionen. Hier wurden für die CH₂-Gruppen auch Spektren höherer Ordnung beobachtet, die ihre Ursache in dem Einfluß der C=S-Gruppe auf die Ethylgruppierung haben [7, 8].

¹H-NMR-Aufnahmen bei höherer Temperatur (bis 420 K) ergaben keine Spektrenveränderung, so daß bei Verbindung **5 a** mit einer Rotationsbarriere von größer 90 kJ/mol gerechnet werden muß. Zieht man außerdem eine mögliche Beeinflussung der freien Rotation um die N-C-Bindung, hervorgerufen durch den Einfluß der C=S-Gruppe, in Betracht, so wären die synthetisierten Keten-S,S-acetale Verbindungen, bei denen einzelne Gruppierungen des Moleküls, einschließlich der daran gebundenen Protonen, eine strukturbedingte fixierte Lage einnehmen müßten und so die besprochenen Signale in den ¹H-NMR-Spektren hervorgerufen würden. Einen Hinweis auf die Richtigkeit dieser Vermutung gibt das vorliegende 2-D-NOE-Spektrum.

Bei dieser Aufnahme werden bei dem CH₃-Signal der Estergruppe (bei ca. 1.1 ppm) und dem Signal für eine SCH₃-Gruppe (bei ca. 2.7 ppm) Kreuzpeaks beobachtet, die auf eine räumliche Nähe zwischen diesen beiden Gruppierungen hinweisen. Dennoch wird auch hier keine klare Aussage zum Ausschluß der isomeren Struktur **6** nach CS₂-Angriff und Ringöffnung möglich. Im Gegenteil, das Ausbleiben der Koaleszenz der beiden Methylthiosignale in den ¹H-NMR-Spektren bei Temperaturerhöhung sollte eher für die Struktur **6** sprechen.

Eine zweifelsfreie Entscheidung zwischen den beiden isomeren Strukturen **5 a** und **6** konnte schließlich durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse getroffen werden.

Molekülstruktur von **5 a**

Als wichtigstes Ergebnis lieferte die Röntgenkristallstrukturanalyse die eindeutige Identifizierung der untersuchten Substanz als 3,3-Bis(methylthio)-2-(2-thioxo-benzo-2H-1,3-thiazol-3-yl)-acrylsäureethylester (**5 a**) und damit den Ausschluß von Struktur **6**. Neben dem Konstitutionsbeweis sind aber auch die für **5 a** ermittelten Strukturdaten von Interesse. Tabelle 1 enthält die Lage- und isotropen Auslen-

Tabelle 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für die Nichtwasserstoffatome. $U_{\text{äq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{äq}}$ |
|------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| C 1 | 0.1259 (4) | -0.1123 (3) | 0.3154 (5) | 0.046 (2) |
| C 2 | 0.2201 (3) | -0.0803 (3) | 0.3408 (5) | 0.043 (2) |
| C 3 | 0.3039 (4) | -0.1215 (3) | 0.4514 (6) | 0.047 (2) |
| C 4 | 0.4809 (4) | -0.1281 (4) | 0.5240 (9) | 0.076 (2) |
| C 5 | 0.5130 (6) | -0.2042 (7) | 0.4402 (13) | 0.131 (5) |
| C 6 | 0.2715 (3) | -0.0121 (3) | 0.1136 (6) | 0.046 (2) |
| C 7 | 0.2904 (4) | 0.0732 (3) | 0.0505 (6) | 0.052 (2) |
| C 8 | 0.3172 (5) | 0.0771 (4) | -0.0897 (7) | 0.071 (2) |
| C 9 | 0.3248 (5) | -0.0040 (5) | -0.1662 (8) | 0.082 (3) |
| C 10 | 0.3052 (5) | -0.0895 (5) | -0.1038 (7) | 0.073 (2) |
| C 11 | 0.2787 (4) | -0.0946 (4) | 0.0357 (7) | 0.060 (2) |
| C 12 | 0.2414 (3) | 0.0855 (3) | 0.3081 (6) | 0.046 (2) |
| C 13 | -0.0473 (5) | -0.0117 (6) | 0.2645 (9) | 0.090 (3) |
| C 14 | -0.0209 (5) | -0.2469 (5) | 0.3135 (9) | 0.089 (3) |
| N 1 | 0.2438 (3) | -0.0028 (2) | 0.2538 (4) | 0.042 (1) |
| O 1 | 0.2964 (3) | -0.1798 (3) | 0.5429 (4) | 0.066 (1) |
| O 2 | 0.3906 (2) | -0.0855 (2) | 0.4341 (4) | 0.062 (1) |
| S 1 | 0.2728 (1) | 0.1622 (1) | 0.1747 (2) | 0.0597 (5) |
| S 2 | 0.2134 (1) | 0.1189 (1) | 0.4696 (2) | 0.0651 (6) |
| S 3 | 0.0387 (1) | -0.0630 (1) | 0.1640 (2) | 0.0617 (5) |
| S 4 | 0.0924 (1) | -0.2015 (1) | 0.4273 (2) | 0.0697 (6) |

kungsparameter für die Nicht-H-Atome. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abb. 1 dargestellt.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie weitere die Molekülgeometrie beschreibende Parameter können den Tabellen 2 bis 4 entnommen werden.

Das 2-Thioxobenzthiazol-Gerüst des Moleküls ist innerhalb der erzielten Genauigkeit eben. Ein Vergleich mit der Molekülstruktur des unsubstituierten 2-Thioxobenzthiazols [9] und einer Reihe entsprechender Derivate zeigt für die Bindungslängen und -winkel keine Auffälligkeiten. Dies gilt auch für das α -Oxoketendithioacetal-Fragment. Beim Vergleich mit der bereits früher von uns untersuchten Verbindung S-(1-Benzoyl-2-bis-methylthio)-vinyl-pentamethylen-dithiocarbamat [10] ergeben sich aber für die Konformationsverhältnisse Abweichungen. In zahlreichen α -Oxoketendithioacetalen konnte eine ausgeprägte Planarität des α, β -ungesättigten Carbonyl- und Schwefelsystems $-\text{C}(\text{O})-\text{C}=\text{C}(\text{S}-)_2$ und im Zusammenhang damit ein gegenüber der Summe der entsprechenden van der Waals-Radien von 3.25 \AA deutlich verkürzter intramolekularer S...O-Abstand von etwa 2.7 \AA beobachtet werden (entsprechende Beispiele sind in [10] angegeben). Für das genannte Dithiocarbamat hatten wir dagegen eine beträchtliche Abweichung von der Planarität (hervorgerufen vor allem durch ein Herausdrehen der CO-Gruppe aus der Ethylenebene) sowie einen S...O-Abstand von 3.769 \AA gefunden und dies mit einer intramolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkung erklärt. Für **5a** weisen die entsprechenden Torsionswinkel und Ausgleichsebenen (vgl. Tabellen 3 und 4)

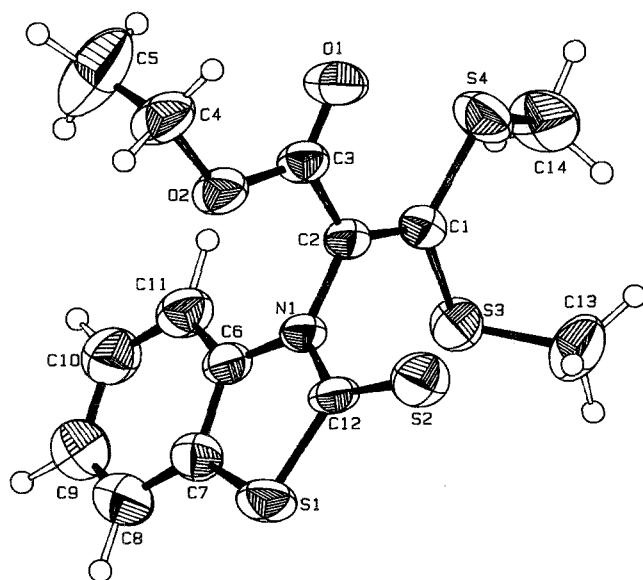


Abb. 1. ORTEP-Darstellung [15] der Molekülstruktur von **5a**

nun wieder auf weitgehende Planarität hin, und der S4...O1-Abstand von 2.805 (4) Å läßt auf eine intramolekulare Wechselwirkung (mit einebnender Wirkung) schließen. Für derartige S...O-Wechselwirkungen liegt eine Literaturlauswertung von entsprechenden Kristallstrukturen durch Britton und Dunitz [11] vor. Die geometrischen Parameter der Atomgruppierung -C1-S4...O1-C3- (insbesondere die

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für **5a** mit Standardabweichungen in Klammern

| Atome | Bindungslänge | Atome | Bindungslänge |
|--------|---------------|--------|---------------|
| C1–C2 | 1.354 (6) | C2–C3 | 1.477 (6) |
| C1–S3 | 1.758 (5) | C6–C7 | 1.399 (7) |
| C1–S4 | 1.748 (5) | C7–S1 | 1.744 (5) |
| N1–C2 | 1.437 (6) | C12–S1 | 1.743 (5) |
| N1–C6 | 1.386 (7) | C12–S2 | 1.638 (6) |
| N1–C12 | 1.364 (6) | | |

| Atome | Bindungswinkel | Atome | Bindungswinkel |
|----------|----------------|-----------|----------------|
| S3–C1–S4 | 121.0 (3) | C2–N1–C6 | 123.2 (4) |
| S3–C1–C2 | 118.0 (4) | C2–N1–C12 | 120.6 (4) |
| S4–C1–C2 | 121.0 (4) | C6–N1–C12 | 116.2 (4) |
| C1–C2–C3 | 124.4 (4) | N1–C12–S1 | 108.8 (3) |
| C1–C2–N1 | 119.6 (4) | N1–C12–S2 | 127.9 (4) |
| C3–C2–N1 | 116.0 (4) | S1–C12–S2 | 123.3 (3) |
| | | C7–S1–C12 | 93.0 (2) |

Tabelle 3. Ausgewählte Torsionswinkel (°)

| Atome | Torsionswinkel | Atome | Torsionswinkel |
|-------------|----------------|--------------|----------------|
| S3–C1–C2–N1 | 5.4(6) | C1–C2–N1–C6 | –88.6(6) |
| S3–C1–C2–C3 | –172.8(4) | C1–C2–N1–C12 | 92.4(6) |
| S4–C1–C2–N1 | –175.8(3) | C2–N1–C12–S1 | –179.5(3) |
| S4–C1–C2–C3 | 6.0(7) | C2–N1–C12–S2 | –0.1(7) |
| C1–C2–C3–O1 | –9.4(8) | N1–C6–C7–C8 | –178.9(5) |
| C1–C2–C3–O2 | 169.7(4) | C11–C6–C7–S1 | 178.9(4) |

Tabelle 4. Mittlere Ebenen durch ausgewählte Atome in der Molekülstruktur von **5 a**

(a) Abstände der Atome (Å, $\times 10^2$) von den Ausgleichsebenen. Die Abstände von Atomen, die nicht in die Definition der jeweiligen Ebene einbezogen wurden, sind in Klammern eingeschlossen

| Atom/Ebene | I | II | III | IV | V | VI |
|------------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|
| S1 | (2.7(2)) | 0.1(4) | 0.1(2) | | | |
| S2 | | (–2.3(2)) | (–1.1(2)) | | | |
| S3 | | | | 0.0(2) | (16.0(2)) | 2.8(2) |
| S4 | | | | 0.0(2) | (18.0(2)) | –1.1(2) |
| N1 | (2.4(4)) | 0.6(4) | 0.5(4) | (–9.6(4)) | (–26.1(4)) | –19.5(4) |
| O1 | | | | | –0.5(4) | 2.0(4) |
| O2 | | | | | 2.8(4) | 16.0(4) |
| C1 | | | | –0.8(5) | 6.4(5) | –3.7(5) |
| C2 | | | (1.3(4)) | 0.3(5) | –7.8(5) | –8.3(5) |
| C3 | | | | (15.0(5)) | –2.1(5) | 1.2(5) |
| C6 | –0.2(5) | –0.5(5) | –1.2(5) | | | |
| C7 | 0.2(5) | –0.2(5) | –1.0(5) | | | |
| C8 | 0.0(6) | (1.0(7)) | 0.4(6) | | | |
| C9 | –0.4(7) | (2.2(7)) | 0.3(7) | | | |
| C10 | 0.2(7) | (3.0(7)) | 1.1(7) | | | |
| C11 | 0.1(6) | | 0.2(6) | | | |
| C12 | (2.2(5)) | –1.0(5) | –0.6(5) | | | |

(b) Winkel (°) zwischen den mittleren Ebenen

| Ebenen | I/II | III/IV | IV/V |
|--------|------|--------|------|
| Winkel | 0.7 | 92.4 | 6.5 |

Winkel an O1 und S4) in **5 a** liegen in den von den genannten Autoren ermittelten Bereichen.

Die beiden vorstehend beschriebenen exakt bzw. angenähert planaren Molekülteile in **5 a** sind nahezu senkrecht zueinander orientiert (vgl. Tabelle 4).

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert.

Zur Spektrenaufnahme dienten folgende Geräte: IR-Spektren: Specord M 80 der Firma Carl Zeiss Jena; NMR-Spektren: Bruker WP 200 oder AC 80; Massenspektren: MAT-40-Spektrometer.

3,3-Bis(alkylthio)-2-(2-thioxo-benzo-2H-1,3-thiazol-3-yl)-acrylnitril 3 a – e

Unter Inertgasatmosphäre gibt man bei -10°C 10 mmol Natriumhydrid portionsweise zu einer Lösung aus 5 mmol (2-Thioxo-benzo-2H-1,3-thiazol-3-yl)-acetonitril **1 a**, 5 mmol Schwefelkohlenstoff und 25 ml abs. DMF. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur versetzt man die dunkelrote Lösung mit 10 mmol Alkylierungsmittel (5 mmol bei Verwendung von 1,2-Dibromethan), rührt weitere 2 h und gießt dann das Reaktionsgemisch auf ca. 100 g Eis. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und umkristallisiert. Die experimentellen und analytischen Daten dieser Verbindungen sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

3,3-Bis(alkylthio)-2-(2-thioxo-benzo-2H-1,3-thiazol-3-yl)-acrylsäureester 4 und 5 a – d

Eine Lösung aus 5 mmol 2-(2-Thioxo-benzo-2H-1,3-thiazol-3-yl)-essigsäureester **1 b** oder **1 c**, 5 mmol Schwefelkohlenstoff, 10 mmol Alkylierungsmittel und 25 ml abs. DMF wird portionsweise unter N_2 -Atmosphäre bei -10°C mit 10 mmol Natriumhydrid versetzt. Nach mindestens 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und umkristallisiert. Die experimentellen und physikalischen Daten zu den auf diese Weise erhaltenen Verbindungen finden sich in Tabelle 6.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle von **5 a** wurden durch Umkristallisation aus Ethanol gewonnen. Ein Kristall der ungefähren Größe $0,3 \times 0,3 \times 0,4$ mm wurde auf einem Huber-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator) bei Raumtemperatur vermessen. Über eine Ausgleichsrechnung für die Einstellwinkel von 15 Reflexen wurden die folgenden Gitterkonstanten und weitere Kristalldaten bestimmt: $a = 13,803 (4)$, $b = 14,417 (5)$, $c = 8,904 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 102,11 (2)^{\circ}$, $V = 1733 (1) \text{ \AA}^3$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $D_x = 1,371 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5,28 \text{ cm}^{-1}$, $M = 357,5 \text{ g mol}^{-1}$, $F(000) = 744$.

Einzelheiten der Intensitätsmessung: $\Theta/2\Theta$ -scan-Technik, erfaßter Bereich: $2\Theta \leq 56^{\circ}$, $-18 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 19$, $0 \leq l \leq 12$; Testreflexe (maximale Intensitätsschwankung) $2 \bar{4} 0 (5,8\%)$, $5 1 \bar{1} (4,4\%)$; 4791 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2446 beobachtet ($|F| \geq 3,92 \sigma(F)$), Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur.)

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode mit Hilfe einer Pattersonsynthese gelöst. Einzelheiten der Strukturverfeinerung: Nicht-H-Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern (Vollmatrix), Lageparameter der H-Atome geometrisch berechnet, nicht verfeinert; verfeinerte Parameter/beob. Reflexe = 12,08, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,83$, $R = 0,068$ ($R_w = 0,069$), $\Delta\rho(x, y, z)$: $-0,37$ bzw. $0,87 \text{ e \AA}^{-3}$.

Alle Berechnungen wurden auf einem Schneider-PC unter Benutzung der Programme SHELX-76 [12], SHELXS-86 [13], CRYSRULER [14] und ORTEP [15] durchgeführt.

Weitere Details zur Röntgenkristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, Deutschland, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55250, der Namen der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

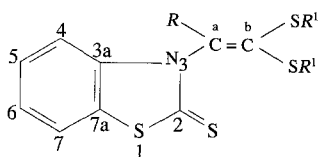
Tabelle 5. 3,3-Bis(alkylthio)-2-(2-thioxo-benzo-2*H*-1,3-thiazol-3-yl)-acrylnitrile **3a-e**

| Verb. Nr. | R^1 | R^2 | Schmp. (°C) (Solvens) | Ausb. (%) | Summenformel ^a (Molmasse) | Elementaranalyse Ber./Gef. (%) | | | IR (ν_{CN} , cm^{-1}) (KBr) | ¹ H-NMR (CDCl_3 , δ in ppm) | |
|-----------|-----------------------------------|-------------------------------------|---|-----------|---|--------------------------------|------|-------|---|---|---|
| | | | | | | C | H | N | | | S |
| 3a | CH_3 | CH_3 | 155–156 (CH ₃ CN) | 48 | $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_4$ (310.48) | 46.42 | 3.25 | 9.02 | 41.31 | 2220 | 2.50 (s, 3H, SCH ₃), 2.63 (s, 3H, SCH ₃), 7.35–7.65 (m, 4H, Arom.) |
| 3b | C_2H_5 | C_2H_5 | 85–86 (<i>n</i> -ButOH) | 43 | $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_4$ (338.54) | 49.67 | 4.17 | 8.28 | 37.88 | 2210 | 0.99 (2t, 6H, 2CH ₃), 2.63 (2q, 4H, 2SCH ₂), 6.89–7.23 (m, 4H, Arom.) |
| 3c | CH_2CN | CH_2CN | 150–153 (<i>n</i> -ButOH) | 50 | $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_4$ (360.50) | 46.64 | 2.24 | 15.54 | 35.58 | 2220 | (DMSO- <i>d</i> ₆): 4.20 (s, 2H, SCH ₂), 4.30 (s, 2H, SCH ₂), 7.60–7.95 (m, 4H, Arom.) |
| 3d | $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ | 129–133 (<i>n</i> -C ₁₀ H ₈ O) | 46 | $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_4$ (462.68) | 62.30 | 3.92 | 6.05 | 27.72 | 2230 | (DMSO- <i>d</i> ₆): 4.24 (s, 2H, SCH ₂), 4.30 (s, 2H, SCH ₂), 7.20–7.55 (m, 14H, Arom.) |
| 3e | – | –CH ₂ –CH ₂ – | 117 (Z-) (<i>n</i> -ButOH) | 30 | $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_4$ (308.47) | 46.73 | 2.61 | 9.08 | – | 2190 | (Aceton- <i>d</i> ₆): 3.40 (m, 4H, S ₂ C ₂ H ₄), 7.25–7.90 (m, 4H, Arom.) |

^a MS (*m/e*, %): **3a**: 310 (27), 263 (100), 248 (43); **3b**: 338 (26), 277 (100), 249 (38); **3c**: 360 (20); **3d**: 321 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$); **3e**: 308 (58), 280 (100), 248 (99), 126 (26)

Tabelle 6. 3,3-Bis(alkylthio)-2-(2-thioxo-benzo-2H-1,3-thiazol-3-yl)-acrylsäureester 4 und 5a-d

| Verb. Nr. | R ¹ | R ¹ | Schmp. (°C) (Solvens) | Ausb. (%) | Summenformel (Molmasse) | Elementaranalyse | | | IR (cm ⁻¹) ν _{CO} (KBr) | ¹ H-NMR (δ in ppm) | |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-----------|--|------------------|------|-------|--|-------------------------------|---|
| | | | | | | Ber./Gef. (%) | C | H | | | N |
| 4 | CH ₃ | CH ₃ | 101 (MeOH) | 56 | C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ S ₄ (343.51) | 45.46 | 3.81 | 4.08 | 37.34 | 1705 | (CDCl ₃): 2.28 (s, 3H, SCH ₃), 2.63 (s, 3H, SCH ₃), 3.67 (s, 3H, OCH ₃), 6.6-7.5 (m, 4H, Arom.) |
| | | | | | | 45.20 | 4.14 | 3.92 | 37.03 | | |
| 5a | CH ₃ | CH ₃ | 93-94 (EtOH) | 53 | C ₁₄ H ₁₅ NO ₂ S ₄ (357.54) | 47.03 | 4.23 | 3.92 | 35.87 | 1700 | (CDCl ₃): 1.11 (t, 3H, CH ₃), 2.28 (s, 3H, SCH ₃), 2.62 (s, 3H, SCH ₃), 4.15 (m, 2H, OCH ₂), 6.9-7.5 (m, 4H, Arom.) |
| | | | | | | 47.11 | 4.24 | 3.95 | 35.93 | | |
| 5b | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 114 (Z.) (EtOH) | 51 | C ₁₆ H ₁₉ NO ₂ S ₄ (385.59) | 49.84 | 4.97 | 3.63 | 33.26 | 1690 | (CDCl ₃): 1.05 (2t, 6H, 2CH ₃), 1.31 (t, 3H, CH ₃), 2.82 (m, 2H, SCH ₂), 3.07 (m, 2H, SCH ₂), 4.07 (m, 2H, OCH ₂), 6.96-7.81 (m, 4H, Arom.) |
| | | | | | | 49.95 | 5.07 | 3.83 | 33.25 | | |
| 5c | CH ₂ CN | CH ₂ CN | 120 (Z.) (MeOH) | 30 | C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₂ S ₄ (407.56) | 47.15 | 3.22 | 10.31 | 31.47 | 1685 | (DMSO-d ₆): 0.85 (t, 3H, CH ₃), 3.90 (m, 2H, SCH ₂), 4.30 (s, 2H, SCH ₂), 7.40-7.80 (m, 4H, Arom.) |
| | | | | | | 47.55 | 3.35 | 9.89 | 31.47 | | |
| 5d | | -CH ₂ -CH ₂ - | 92 (Z.) | 48 | C ₁₄ H ₁₃ NO ₂ S ₄ (355.52) | 47.30 | 3.69 | 3.94 | 36.08 | 1670 | (DMSO-d ₆): 1.05 (t, 3H, CH ₃), 3.55 (m, 4H, S ₂ C ₂ H ₄), 4.05 (m, 2H, OCH ₂), 6.90-7.80 (m, 4H, Arom.) |
| | | | | | | 47.07 | 3.82 | 3.95 | 36.22 | | |

Tabelle 7. ^{13}C -chemische Verschiebungen von ausgewählten Verbindungen **3**, **4**, **5**

| Verb. Nr. | ^{13}C -NMR (δ in ppm, CDCl_3) |
|------------|---|
| 3 a | 15.81, 19.96 ($2 \times \text{SCH}_3$), 108.66 ($\text{C} \equiv \text{N}$), 114.97 (C-b), 126.56, 128.14, 128.76, 131.39 (C-4 bis C-7), 134.05, 137.95, 138.28 (C-a, 3 a, 7 a), 187.02 (C-2) |
| 3 b | 14.12, 14.85 ($2 \times \text{CH}_3$), 27.52, 31.17 ($2 \times \text{SCH}_2$), 108.79 ($\text{C} \equiv \text{N}$), 117.77 (C-b), 127.18, 128.95, 130.20, 131.23 (C-4 bis C-7), 135.24, 135.56, 136.56 (C-b, 3 a, 7 a), 187.96 (C-2) |
| 4 | 18.42, 18.91 ($2 \times \text{SCH}_3$), 52.50 (OCH_3), 121.00 (C-a), 112.86, 121.55 (124.96, 127.04 (C-4 bis C-7), 127.85 (C-7 a), 141.33 (C-3 a), 161.92 (C=O), 163.45 (C-b), 190.38 (C-2) |
| 5 a | 13.99 (CH_3), 18.35, 18.82 ($2 \times \text{SCH}_3$), 61.42 (OCH_2), 112.80, 121.43, 124.84, 126.92 (C-4 bis C-7), 121.43 (C-a), 127.70 (C-7 a), 141.30 (C-3 a), 161.26 (C=O), 162.82 (C-b), 190.25 (C-2) |
| 5 b | 14.00, 14.91, 15.32 ($3 \times \text{CH}_3$), 29.93, 30.53 ($2 \times \text{SCH}_2$), 61.43 (OCH_2), 112.78, 121.38, 124.74, 126.82 (C-4 bis C-7), 123.86 (C-a), 127.77 (C-7 a), 141.42 (C-3 a), 159.89, 161.08 (C=O, C-b), 189.93 (C-2) |

Dank

Die Autoren danken Fr. Dr. Gabriela Fischer (Universität Halle) für die Hilfe bei der Aufnahme und Interpretation von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und Herrn Dr. G. Zahn (Universität Leipzig) für die Durchführung der Diffraktometermessungen und der Intensitätsdatenreduktion.

Literatur

- [1] Augustin M., Dölling W., Vogt A., Kochmann W., Pallas M., Walek W. (1986) DD 236 092; (1987) Chem. Abstr. **106**: 5004
- [2] Ali S. M., Tanimoto S. (1989) J. Org. Chem. **54**: 5603
- [3] D'Amico J. J., Suba L., Ruminski P. G. (1985) J. Heterocycl. Chem. **22**: 1479
- [4] Chen C. H. (1976) Org. Prep. Proc. Int. **8**: 1
- [5] Augustin M., Dölling W. (1982) J. prakt. Chem. **324**: 2
- [6] Dölling W. (1987) Dissertation B. Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, S. 105
- [7] Gallo R., et al. (1975) Tetrahedron Lett.: 1985
- [8] Djafri A., Roussel C., Sandström J. (1985) J. Chem. Soc. Perkin Trans. II: 273
- [9] Radha A. (1985) Z. Kristallogr. **171**: 225
- [10] Dölling W., Khoudary K., Augustin M., Baumeister U., Hartung H. (1988) Tetrahedron **44**: 4399
- [11] Britton D., Dunitz J. D. (1980) Helv. Chim. Acta **63**: 1068

- [12] Sheldrick G. M. (1976) SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination. Univ. Cambridge
- [13] Sheldrick G. M. (1986) SHELXS-86. Program for Automatic Solution of Crystal Structures. Univ. Göttingen
- [14] Rizzoli C., Sangermano V., Calestani G., Andreotti G. D. (1986) CRYSRULER-Programmsystem. Univ. Parma
- [15] Johnson C. K. (1976) ORTEP (Report ORNL-5138). Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, TN

Eingegangen 15. Juni 1990. Revision 2. November 1990. Angenommen 9. November 1990