

# Synthesen von $\alpha,\beta$ -ungesättigten 2-(2-Oxo-benzazolin-3-yl)-3-hydroxy-dithio- carbonsäure-alkylestern und entsprechend substituierten Keten-S,S-acetalen sowie deren Kristall- und Molekülstruktur

W. Dölling<sup>1,\*</sup>, K. Kischkies<sup>1</sup>, F. Heinemann<sup>2</sup> und H. Hartung<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Organische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
D-O-4010 Halle/Saale, Bundesrepublik Deutschland

<sup>2</sup> Institut für Physikalische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
D-O-4010 Halle/Saale, Bundesrepublik Deutschland

**Synthesis of Alkyl 2-(2-Oxo-benzazoline-3-yl)-3-hydroxy  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Dithiocarboxylates and the Corresponding Ketene Dithioacetals. Their Crystal and Molecular Structures**

**Summary.** The new alkyl 2-(2-oxo-benzazoline-3-yl)-3-hydroxy dithiocrotonates and dithiocinnamates **4** and the corresponding ketene dithioacetals **2** and **5** are obtained by dithiocarboxylation of the 3-acceptormethyl substituted benzazoline-2-ones **1** or **3**. Alkylation at room temperature gives compounds **4** whereas at higher alkylation temperature **2** or **5** are formed. The results of X-ray analyses performed for methyl 3-hydroxy-*p*-chloro-dithiocinnamate **4d** and of N-[1-(4-chloro-benzoyl)-2,2-bis(methylthio)-vinyl]-benzothiazoline-2-one **5e** are discussed.

**Keywords.** Dithiocarboxylation; 3-Hydroxy dithiocinnamates; 3-Hydroxy dithiocrotonates; Ketene dithioacetals; N-Substituted benzothiazoline-2-ones; N-Substituted benzoxazoline-2-ones.

## Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschreibt Reaktionen von N-substituierten Benzazolin-2-on-Derivaten mit Schwefelkohlenstoff. Dabei soll die Methylengruppe am N-Atom in die Reaktion eintreten. Erwartungsgemäß sollte es zur Bildung von entsprechenden Keten-S,S-acetalen kommen, wie wir bereits bei der Dithiocarboxylierung von 2-(2-Thioxo-benzo-2*H*-1,3-thiazol-3-yl)-essigsäure-Derivaten gefunden hatten [1]. Die Bildung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dithiocarbonsäureestern erscheint jedoch gleichfalls möglich. Darüber hinaus könnte aufgrund des (thio)kohlen säureanalogen Strukturelementes im Benzazolin-2-on-System eine Ringöffnung eintreten.

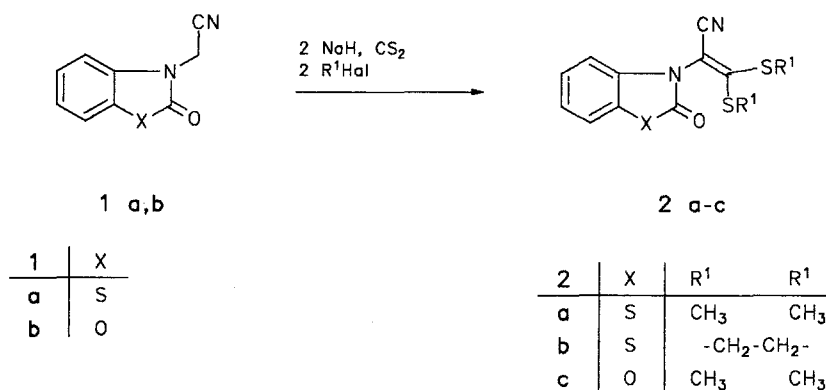
Es sind zahlreiche Umsetzungen von Schwefelkohlenstoff mit C-Nucleophilen bekannt [2].

In unserem Falle kann infolge der im Molekül vorliegenden konformativen, stereochemischen und komplexchemischen Verhältnisse mit verändertem Re-

aktionsverhalten bei der Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff gerechnet werden. Um hierüber Klarheit zu erhalten, war es notwendig, die Abhängigkeit der Bildung der Dithiocarboxylierungsprodukte von der Temperatur näher zu untersuchen. Ferner sollte im Rahmen dieser Arbeit die Zwischenstufe nach Angriff von Schwefelkohlenstoff als ein Enolat-Thiolat-Dianion oder ein Endithiolat-Dianion mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

### Ergebnisse und Diskussion

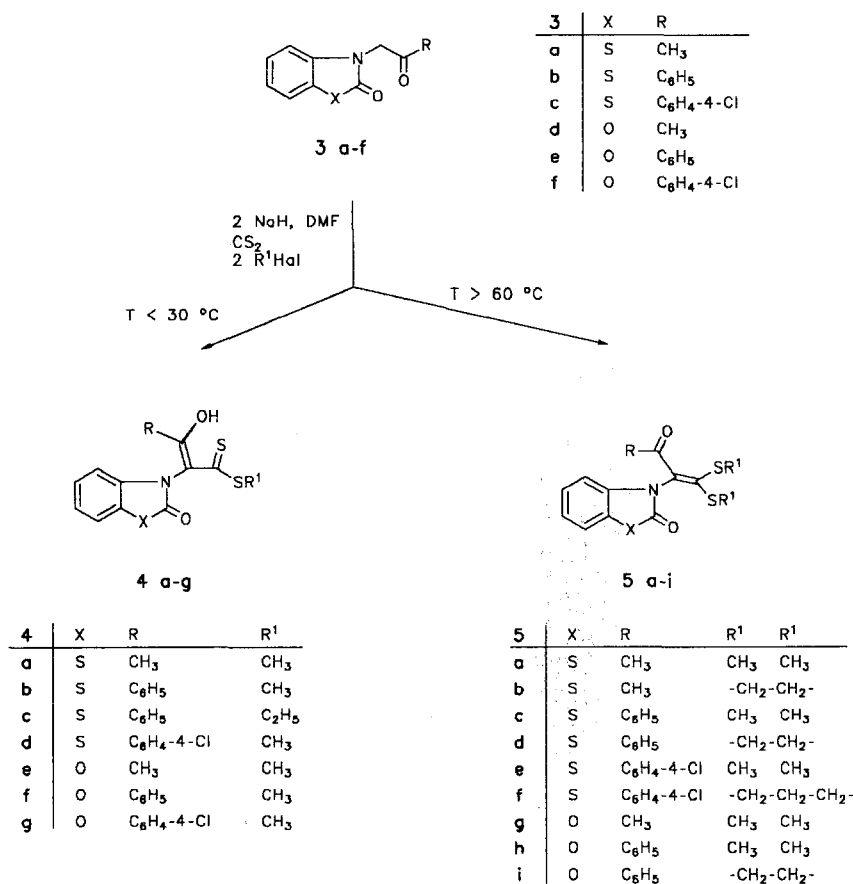
Die Verbindungen **1a, b** und **3a–f** konnten durch Reaktion des Benzothiazolin-2-ons bzw. Benzoxazolin-2-ons mit Chloracetonitril oder Phenacylhalogeniden in Gegenwart von Kaliumhydroxid in wässrigem Aceton in guten Ausbeuten erhalten werden [3–7]. Ihre Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff gelingt in absolutem *DMF* unter Verwendung von zwei Äquivalenten Natriumhydrid als Base. Die Dithiocarboxylierung der Nitrile **1a** und **1b** führt nach Alkylierung zu den Keten-S,S-acetalen **2a–c** (Schema 1).



Schema 1

Um ausgehend von den Verbindungen **3a–f** die Keten-S,S-acetale **5a–i** zu erhalten, ist es notwendig, das Reaktionsgemisch eine Stunde auf ca. 60 °C zu erhitzen. Wird nicht erwärmt, dann erhält man substituierte 3-Hydroxy-dithioacrylsäurealkylester **4a–g** (Schema 2). Dies hängt offensichtlich mit der Ausbildung einer stabilen Enolat-Thiolat-Struktur des Intermediates zusammen. Der Übergang in die Endithiolat-Struktur bedarf offensichtlich einer gewissen Energiezufuhr. Die Alkylierung bei niederen Temperaturen führt zu den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dithiocarbonsäureestern, bei höherer Temperatur jedoch zu den Keten-S,S-acetalen.

Die Enolat-Thiolat-Struktur bei der Dithiocarboxylierung von **3b** erkennt man an den folgenden charakteristischen Signalen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung vor der Alkylierung: C-1 der Dithioacrylsäurestruktur  $\delta = 223.0$  ppm, C-2  $\delta = 128.2$  ppm und C-3  $\delta = 181.7$  ppm. Zur zweifelsfreien Struktursicherung von **4d** und **5e** und zum besseren Verständnis der konformativen Verhältnisse wurden Röntgenkristallstrukturanalysen der beiden Verbindungen durchgeführt, über die gleichfalls in dieser Arbeit berichtet wird. Ihre Ergebnisse beweisen das Vorliegen des 2-substituierten 3-Hydroxy-*p*-chlor-dithiozimtsäuremethylesters von Verbindung **4d** ebenso wie die Keten-S,S-acetal-Struktur von **5e**.



Schema 2

### Molekülstruktur von **4d** und **5e**

In den Tabellen 1 und 2 sind die Lage- und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter für die Nicht-H-Atome der Verbindungen enthalten. Abbildung 1 gibt die Molekülstruktur von Verbindung **4d**, Abb. 2 die Molekülstruktur von **5e** mit den jeweiligen Atombezeichnungen wieder. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel können den Tabellen 3 und 4 entnommen werden.

Das 2-Oxobenzthiazol-Gerüst ist in beiden Verbindungen weitgehend eben, signifikante Abweichungen von einer exakten Planarität sind jedoch zu beobachten. Die größte Abweichung eines Atoms von der durch die Atome S1, N1, O2, C4...C10 berechneten Ausgleichsebene beträgt für **4d** 0.028(3) Å (für das Atom C8) bzw. für **5e** 0.042(4) Å (für das Atom C4). Die Bindungslängen und -winkel in diesem Molekülteil zeigen keine Auffälligkeiten mit Ausnahme der Bindung C4-S1, die sowohl für **4d** (1.780(3) Å) als auch für **5e** (1.771(5) Å) geringfügig, aber signifikant länger als der häufig beobachtete Wert von 1.74 Å [1, 8] ausfällt.

Während in dem früher von uns untersuchten 3,3-Bis(methylthio)-2-(2-thioxo-benzo-2H-1,3-thiazol-3-yl)-acrylsäureethylester [1] das Oxoketendithioacetalfragment  $-\text{C}(\text{O})-\text{C}=\text{C}(\text{SR})_2$  weitgehend planar ist und zudem einen engen intramole-

**Tabelle 1.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für die Nichtwasserstoffatome von **4d**.  $U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{äq}}$
Cl	0.36257(6)	0.68805(9)	0.78793(5)	0.0814(4)
S1	0.22072(6)	0.48168(8)	0.36667(4)	0.0574(3)
S2	0.11081(6)	−0.16106(7)	0.48825(4)	0.0538(3)
S3	0.12147(6)	0.03113(8)	0.34783(4)	0.0539(3)
N1	0.2258(2)	0.2555(2)	0.4621(1)	0.0349(7)
O1	0.1893(2)	0.0267(2)	0.6306(1)	0.0569(8)
O2	0.0447(1)	0.3669(2)	0.4133(1)	0.0547(7)
C1	0.1439(2)	0.0010(3)	0.4523(1)	0.0392(9)
C2	0.1901(2)	0.1297(3)	0.5022(1)	0.0345(9)
C3	0.2065(2)	0.1401(3)	0.5850(1)	0.0397(9)
C4	0.1469(2)	0.3591(3)	0.4177(1)	0.0417(10)
C5	0.3534(2)	0.3906(3)	0.4080(1)	0.0412(10)
C6	0.3414(2)	0.2722(3)	0.4583(1)	0.0333(9)
C7	0.4362(2)	0.1878(3)	0.4990(1)	0.043(1)
C8	0.5436(2)	0.2225(3)	0.4882(2)	0.053(1)
C9	0.5559(2)	0.3388(3)	0.4380(2)	0.057(1)
C10	0.4615(3)	0.4240(3)	0.3978(2)	0.054(1)
C11	0.2454(2)	0.2778(3)	0.6332(1)	0.0394(9)
C12	0.1861(2)	0.4127(3)	0.6127(2)	0.045(1)
C13	0.2223(2)	0.5386(3)	0.6607(2)	0.048(1)
C14	0.3173(2)	0.5288(3)	0.7286(2)	0.049(1)
C15	0.3759(2)	0.3961(4)	0.7511(2)	0.057(1)
C16	0.3390(2)	0.2704(3)	0.7038(2)	0.051(1)
C17	0.0561(3)	−0.1397(4)	0.3019(2)	0.062(1)

kularen S...O-Kontakt von 2.805(4) Å aufweist, kommt es im Falle von Verbindung **5e** zu einem Herausdrehen der CO-Gruppe aus der Ethylenebene, die Planarität geht verloren. Hervorgerufen wird dies durch den im Vergleich zur Ethoxygruppierung in dem erwähnten Acrylsäureester [1] wesentlich weniger flexiblen und sterisch zudem anspruchsvolleren *p*-Chlorphenyl-Rest. Dadurch ist nunmehr eine intramolekulare S...O-Wechselwirkung nicht mehr möglich.

In **4d** ist das vergleichbare Strukturfragment  $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}-\text{C}(\text{S})-\text{S}$ -wiederum weitgehend eben. Es existiert eine intramolekulare H-Brückenbindung (s. Tabelle 3), die insbesondere zu einer Einebnung des so gebildeten Sechsrings-S2–C1–C2–C3–O1–H1-führt. Die größte Abweichung eines Atoms von der durch die fünf Nicht-H-Atome des Rings gelegten Ausgleichsebene beträgt 0.020(2) Å für C3. Das Benzthiazolgerüst und das soeben diskutierte nahezu planare Strukturfragment schließen in Verbindung **4d** einen angenähert rechten Winkel von 83.2° ein. Die Interplanarwinkel zwischen den Ebenen der beiden Phenylringe C5...C10 und C11...C16 unterscheiden sich in beiden Verbindungen beträchtlich. In **4d** beträgt dieser Winkel 71.8°, in **5e** dagegen nur 54.2°.

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für die Nichtwasserstoffatome von **5e**.  $U_{aa} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$ 

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{aa}$
Cl	0.5404(2)	0.0465(1)	-0.7275(2)	0.10(1)
S1	0.7697(1)	0.9322(1)	0.0058(2)	0.06(1)
S2	0.6707(1)	0.5935(1)	0.1871(1)	0.051(10)
S3	0.8065(1)	0.42152(9)	0.0381(1)	0.048(9)
N1	0.8274(3)	0.7434(3)	-0.0060(4)	0.04(2)
O1	0.9628(3)	0.6565(3)	-0.2343(4)	0.06(2)
O2	0.6360(3)	0.6929(3)	-0.2239(4)	0.06(2)
C1	0.7631(4)	0.5465(3)	0.0462(4)	0.04(2)
C2	0.8129(4)	0.6166(3)	-0.0520(4)	0.04(2)
C3	0.8626(4)	0.5766(3)	-0.2055(5)	0.04(2)
C4	0.7315(4)	0.7703(4)	-0.0962(5)	0.05(2)
C5	0.9171(4)	0.9592(4)	0.1602(5)	0.05(2)
C6	0.9327(4)	0.8473(3)	0.1344(5)	0.04(2)
C7	1.0464(4)	0.8479(4)	0.2386(5)	0.05(2)
C8	1.1407(5)	0.9609(4)	0.3693(6)	0.06(2)
C9	1.1246(5)	1.0708(4)	0.3962(6)	0.06(2)
C10	1.0138(5)	1.0718(4)	0.2908(6)	0.06(2)
C11	0.7808(4)	0.4417(3)	-0.3277(4)	0.04(2)
C12	0.8534(5)	0.3889(4)	-0.4255(5)	0.05(2)
C13	0.7811(5)	0.2686(5)	-0.5460(6)	0.06(2)
C14	0.6343(5)	0.2004(4)	-0.5730(5)	0.06(2)
C15	0.5581(5)	0.2503(4)	-0.4840(6)	0.06(2)
C16	0.6322(4)	0.3714(4)	-0.3600(5)	0.05(2)
C17	0.7163(5)	0.5543(5)	0.3677(5)	0.06(2)
C18	0.6349(6)	0.2881(4)	0.0130(6)	0.07(2)

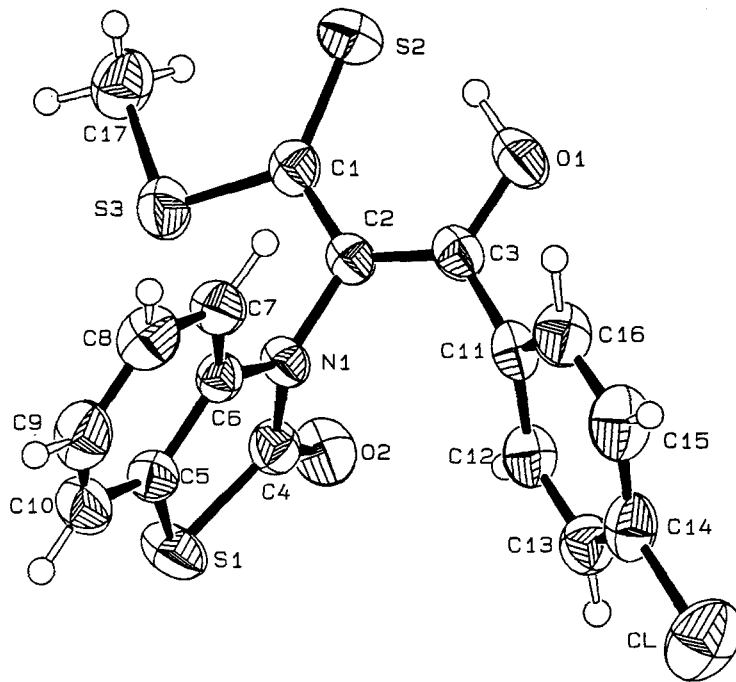
Ein Vergleich der Bindungslängen C1–C2 und C2–C3 in den beiden untersuchten Verbindungen macht deutlich, daß in **4d** durch die Ausbildung der intramolekularen H-Brücke und die damit einhergehende Einebnung des entsprechenden Sechsrings offensichtlich bessere Mesomeriemöglichkeiten bestehen. Die Einfachbindung C1–C2 weist stärkeren Doppelbindungscharakter auf, umgekehrt hat die Doppelbindung C2–C3 einen größeren Einfachbindungsanteil. Demgegenüber kann man die vergleichbaren Bindungen in **5e** eindeutiger als isolierte Einfach- (C2–C3) bzw. Doppelbindung (C1–C2) auffassen.

### Experimenteller Teil

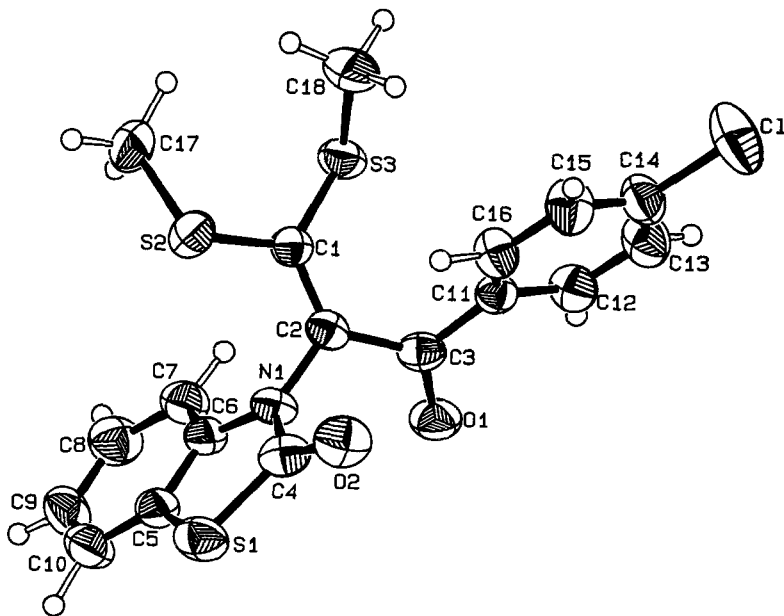
Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heitzschmikroskop nach Boetius bestimmt und sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen wurden im Mikromaßstab mit dem Elementaranalyser nach Carlo Erba bzw. im Halbmikromaßstab auf konventionelle Weise angefertigt.

Für die Durchführung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden die NMR-Spektrometer AC 80 und WP 200 der Firma Bruker genutzt.



**Abb. 1.** ORTEP-Darstellung [13] der Molekülstruktur von **4d**



**Abb. 2.** ORTEP-Darstellung [13] der Molekülstruktur von **5e**

**Tabelle 3.** Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel (°) und Torsionswinkel (°) für **4d** mit Standardabweichungen in Klammern

Bindungslängen:			
C1–C2	1.441(3)	C4–O2	1.205(3)
C1–S2	1.661(2)	C4–S1	1.780(3)
C1–S3	1.742(3)	C5–C6	1.393(3)
C2–C3	1.371(3)	C5–S1	1.742(2)
C2–N1	1.441(3)	C6–N1	1.409(3)
C3–C11	1.476(3)	C14–Cl	1.737(3)
C3–O1	1.326(3)	C17–S3	1.788(4)
C4–N1	1.381(3)		
Bindungswinkel:			
C2–C1–S2	124.6(2)	N1–C4–S1	108.8(2)
C2–C1–S3	113.6(2)	N1–C4–O2	126.5(2)
S2–C1–S3	121.8(1)	C6–C5–S1	111.1(2)
C1–C2–C3	125.4(2)	C5–C6–N1	112.5(2)
C1–C2–N1	117.2(2)	C2–N1–C4	122.1(2)
C3–C2–N1	117.4(2)	C2–N1–C6	122.1(2)
C2–C3–O1	123.3(2)	C4–N1–C6	115.5(2)
C2–C3–C11	123.9(2)	C4–S1–C5	92.1(1)
C11–C3–O1	112.8(2)	C1–S3–C17	103.6(1)
O2–C4–S1	124.7(2)		
Torsionswinkel:			
S2–C1–C2–C3	–4.2(2)	N1–C2–C3–O1	–172.5(2)
S3–C1–C2–C3	174.3(2)	C2–C1–S3–C17	–176.3(2)
S2–C1–C2–N1	173.4(2)	S2–C1–S3–C17	2.2(2)
S3–C1–C2–N1	–8.1(2)	C1–C2–N1–C4	80.9(2)
C1–C2–C3–C11	–175.0(2)	C3–C2–N1–C4	–101.4(2)
C1–C2–C3–O1	5.1(2)	C1–C2–N1–C6	–92.3(2)
N1–C2–C3–C11	7.4(2)	C3–C2–N1–C6	85.5(2)
Wasserstoffbrückenbindung:			
O1...S2	2.873(2) Å		
O1–H1	1.03(3) Å		
S2...H1	1.92(3) Å		
O1–H1...S2	152(3)°		

2-(2-Oxo-benzazol-3-yl)-3,3-bis(alkylthio)-acrylnitrile **2a–c** und 2-(2-Oxo-benzazol-3-yl)-2-acyl-1,1-bis(alkylthio)-ethene **5a–i**

Allgemeine Vorschrift. – 10 mmol der betreffenden Benzazolin-2-on-Verbindung **1a, b** bzw. **3a–f** werden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre in ca. 50 ml abs. *DMF* gelöst. Die Lösung wird auf –10 °C gekühlt und unter Rühren werden 1 ml Schwefelkohlenstoff und 1 g Natriumhydrid (ca. 80% ig in Paraffinöl) oder 2 g Natrium-*tert.*-butylat dazugegeben. Die gewöhnlich dunkelrote Lösung wird 2 h gerührt, wobei die Temperatur gegen Ende der Raumtemperatur entsprechen kann. Nach erneuter Kühlung werden 20 mmol Alkylhalogenid bzw. 10 mmol Dihalogalkan gelöst in einigen ml abs. *DMF* unter Rühren dazugegeben. Es wird ca. 30 min in der Kälte gerührt, wobei die Suspension dick

**Tabelle 4.** Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel (°) und Torsionswinkel (°) für **5e** mit Standardabweichungen in Klammern

<b>Bindungslängen:</b>			
C1–C2	1.360(6)	C4–O2	1.216(4)
C2–C3	1.500(6)	C4–S1	1.771(5)
C2–N1	1.423(5)	C5–C6	1.398(7)
C1–S2	1.750(4)	C5–S1	1.753(4)
C1–S3	1.742(5)	C6–N1	1.401(4)
C3–C11	1.489(4)	C14–Cl	1.746(4)
C3–O1	1.217(5)	C17–S2	1.803(5)
C4–N1	1.386(6)	C18–S3	1.806(5)
<b>Bindungswinkel:</b>			
C3–C2–N1	114.1(4)	C4–N1–C6	115.4(4)
C1–C2–N1	119.3(4)	C2–N1–C6	123.6(4)
C1–C2–C3	126.6(4)	C2–N1–C4	120.9(4)
C2–C1–S3	118.4(3)	C4–S1–C5	91.9(3)
C2–C1–S2	118.7(3)	C1–S2–C17	105.8(3)
S2–C1–S3	122.6(3)	C1–S3–C18	103.8(3)
C2–C3–O1	119.6(4)	N1–C4–S1	109.2(3)
C2–C3–C11	119.4(4)	N1–C4–O2	124.3(5)
C11–C3–O1	120.8(4)	C6–C5–S1	110.8(4)
O2–C4–S1	126.5(4)	C5–C6–N1	112.6(4)
<b>Torsionswinkel:</b>			
C3–C2–N1–C4	75.6(5)	N1–C2–C1–S3	–156.9(3)
C1–C2–N1–C4	–107.0(5)	N1–C2–C1–S2	18.2(5)
C3–C2–N1–C6	–107.2(5)	N1–C2–C3–O1	32.7(6)
C1–C2–N1–C6	70.2(5)	N1–C2–C3–C11	–142.4(4)
C1–C2–C3–C11	40.5(6)	C2–C1–S3–C18	–131.9(4)
C1–C2–C3–O1	–144.5(5)	C2–C1–S2–C17	–146.4(4)
C3–C2–C1–S3	20.1(6)	S2–C1–S3–C18	53.2(4)
C3–C2–C1–S2	–164.8(4)	S3–C1–S2–C17	28.4(4)

werden kann, dann läßt man auf Raumtemperatur kommen. Nachfolgend wird 2 h auf 50–60 °C erwärmt. Nach Abkühlen gießt man zur Aufarbeitung in Eiswasser, säuert an, saugt ab oder extrahiert mit Ether. Der Rückstand wird aus dem bei der jeweiligen Verbindung angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

### 3,3-Bis(methylthio)-2-(2-oxo-benzothiazolin-3-yl)-acrylnitril (**2a**)

Ausb. 65%; Schmp. 88–90 °C (*n*-BuOH). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.34 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.66 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.92–7.45 (m, 4H, Aromat) ppm. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>3</sub> (294.42): ber. C 48.95, H 3.42, N 9.52, S 32.67; gef. C 49.19, H 3.30, N 9.13, S 32.77.

### 2-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-2-(2-oxo-benzothiazolin-3-yl)-acetonitril (**2b**)

Ausb. 75% Schmp. 202–205 °C (Z.) (*n*-BuOH). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.52–3.74 (m, 4H, 2 SCH<sub>2</sub>), 6.99–7.03 (m, H, H-4), 7.16–7.44 (m, 3H, Aromat) ppm. C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>3</sub> (292.40): ber. C 49.28, H 2.76, N 9.58; gef. C 49.38, H 2.88, N 9.14.



*3,3-Bis(methylthio)-2-(2-oxo-benzoxazolin-3-yl)-acrylnitril (2c)*

Ausb. 80% Schmp. 124–125 °C (*n*-BuOH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 151.2 (OCON), 114.0 (CN), 166.2 (=CS<sub>2</sub>), 109.6, 124.5, 124.1, 110.7, 142.6, 129.1, 99.8, 17.5 (SCH<sub>3</sub>) ppm. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (278.36): ber. C 51.75, H 3.62, N 10.06, S 23.04; gef. C 51.73, H 3.39, N 9.77, S 23.46.

*N-[1-Acetyl-2,2-bis(methylthio)-vinyl]-benzothiazolin-2-on (5a)*

Ausb. 71% Schmp. 91–92 °C (*n*-BuOH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 192.9 (C=O), 169.9 (SCON), 163.1 (=CS<sub>2</sub>), 111.4, 126.9, 123.1, 124.1, 122.4, 136.3, 127.4, 27.8 (CH<sub>3</sub>), 18.8 (SCH<sub>3</sub>), 19.0 (SCH<sub>3</sub>) ppm. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (311.45): ber. C 50.14, H 4.21, N 4.50, S 30.88; gef. C 50.42, H 4.21, N 4.40, S 31.08.

*α-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-N-(2-oxo-propyl)-benzothiazolin-2-on (5b)*

Ausb. 64% Schmp. 196–200 °C (*n*-BuOH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 191.6 (C=O), 169.9 (SCON), 170.1 (=CS<sub>2</sub>), 111.3, 126.9, 123.1, 124.1, 122.4, 135.7, 117.4, 25.6 (CH<sub>3</sub>), 36.2 (SCH<sub>2</sub>), 40.0 (SCH<sub>2</sub>) ppm. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (309.43): ber. C 50.46, H 3.58, N 4.53; gef. C 50.78, H 3.67, N 4.46.

*N-[1-Benzoyl-2,2-bis(methylthio)-vinyl]-benzothiazolin-2-on (5c)*

Ausb. 88% Schmp. 138–140 °C (*Et*OH). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.26 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.96–7.52 (m, 9H, Aromat) ppm. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (373.52): ber. C 57.88, H 4.05, N 3.75, S 25.75; gef. C 57.74, H 4.17, N 3.78, S 25.90.

*α-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-N-phenacyl-benzothiazolin-2-on (5d)*

Ausb. 76% Schmp. 187–188 °C (*n*-BuOH). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.34–3.64 (m, 4H, 2 SCH<sub>2</sub>), 6.81–6.86 (m, H, H-4), 7.05–7.43 (m, 8H, Aromat) ppm. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (371.50): ber. C 58.20, H 3.53, N 3.77; gef. C 58.07, H 3.50, N 3.81.

*N-[1-(4-Chlor-benzoyl)-2,2-bis(methylthio)-vinyl]-benzothiazolin-2-on (5e)*

Ausb. 74% Schmp. 163.5–164.5 °C (Ac/*Et*OH). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.29 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.93–7.96 (m, 8H, Aromat) ppm. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (407.96): ber. C 53.00, H 3.46, N 3.43, S 23.78; gef. C 52.84, H 3.76, N 3.17, S 23.34.

*α-(1,3-Dithian-2-yliden)-N-(4-chlor-phenacyl)-benzothiazolin-2-on (5f)*

Ausb. 86% Schmp. 181–184 °C (*n*-BuOH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 186.4 (C=O), 168.9 (SCON), 170.3 (=CS<sub>2</sub>), 111.7, 127.0, 121.0, 124.0, 123.3, 136.0, 121.4, 135.7, 128.3, 128.4, 137.1, 29.1 (SCH<sub>2</sub>), 29.2 (SCH<sub>2</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>) ppm. C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (419.97): ber. C 54.34, H 3.36, N 3.34; gef. C 54.24, H 3.70, N 3.21.

*N-[1-Acetyl-2,2-bis(methylthio)-vinyl]-benzoxazolin-2-on (5g)*

Ausb. 56% Schmp. 67–69 °C (*Et*OH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 192.8 (C=O), 153.1 (OCON), 163.0 (=CS<sub>2</sub>), 109.3, 124.3, 123.4, 110.5, 142.9, 130.8, 125.8, 28.2 (CH<sub>3</sub>), 18.8 (SCH<sub>3</sub>), 19.1 (SCH<sub>3</sub>) ppm. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (295.39): ber. C 52.86, H 4.44, N 4.74, S 21.71; gef. C 52.86, H 4.60, N 4.60, S 21.69.

*N*-[1-Benzoyl-2,2-bis(methylthio)-vinyl]-benzoxazolin-2-on (**5h**)

Ausb. 76% Schmp. 117–118 °C (*n*-BuOH). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.26 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 7.07–8.00 (m, 9H, Aromat) ppm. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (357.46): ber. C 60.48, H 4.23, N 3.92, S 17.94; gef. C 60.57, H 4.61, N 4.01, S 17.99.

*α*-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-*N*-phenacyl-benzoxazolin-2-on (**5i**)

Ausb. 82% Schmp. 193–193.5 °C (*n*-BuOH). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.37–3.73 (m, 4H, 2 SCH<sub>2</sub>), 6.78–6.83 (m, H-4), 7.04–7.43 (m, 8H, Aromat) ppm. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (355.44): ber. C 60.83, H 3.69, N 3.94, S 18.04; gef. C 60.69, H 3.97, N 3.97, S 17.95.

2-(2-Oxo-benzazol-3-yl)-3-hydroxy-dithiocrotonsäurealkylester **4a** und **4e** und2-(2-Oxo-benzazol-3-yl)-hydroxy-dithiozimtsäurealkylester **4b–d** und **4f, g**

Allgemeine Vorschrift. – 10 mmol der betreffenden Benzazolin-2-on-Verbindung **1a, b** bzw. **3a–f** werden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre in ca. 50 ml abs. DMF gelöst. Die Lösung wird auf –10 °C gekühlt und unter Rühren werden 1 ml Schwefelkohlenstoff und 1 g Natriumhydrid (ca. 80% in Paraffinöl) oder 2 g Natrium-*tert*-butylat dazugegeben. Die gewöhnlich dunkelrote Lösung wird 2 h gerührt, wobei die Temperatur gegen Ende der Raumtemperatur entsprechen kann. Nach erneuter Kühlung werden 20 mmol Alkylhalogenid bzw. 10 mmol Dihalogenalkan gelöst in einigen ml abs. DMF unter Rühren dazugegeben. Es wird ca. 30 min in der Kälte gerührt, wobei die Suspension dick werden kann, dann läßt man auf Raumtemperatur kommen. Die Nachreaktion erfolgt in diesem Falle bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung geschieht wie oben bereits beschrieben.

2-(2-Oxo-benzothiazolin-3-yl)-3-hydroxy-dithiocrotonsäure-methylester (**4a**)

Ausb. 57% Schmp. 128–129 °C (*Ac*/*EtOH*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 216.1 (C=S), 176.8 (C–OH), 169.4 (SCON), 111.3, 126.9, 123.1, 124.3, 122.5, 136.3, 115.9 (NC=COH), 19.9 (CH<sub>3</sub>), 17.3 (SCH<sub>3</sub>) ppm. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (297.42): ber. C 48.46, H 3.73, N 4.71, S 32.34; gef. C 48.74, H 3.65, N 4.64, S 32.24.

2-(2-Oxo-benzothiazolin-3-yl)-3-hydroxy-dithiozimtsäure-methylester (**4b**)

Ausb. 81% Schmp. 120–122 °C (*EtOH*). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.51 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>) 6.86 (dd, H-4) 7.11–7.43 (m, 8H, Aromat) 15.95 (s, H, OH) ppm. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (359.49): ber. C 56.80, H 3.65, N 3.90, S 26.76; gef. C 56.18, H 3.77, N 3.86, S 26.58.

2-(2-Oxo-benzothiazolin-3-yl)-3-hydroxy-dithiozimtsäure-ethylester (**4c**)

Ausb. 69% Schmp. 158–162 °C (*Ac*/*EtOH*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 217.1 (C=S), 174.3 (C–OH), 170.1 (SCON), 111.7, 126.6, 122.8, 123.9, 122.1, 137.0, 116.2 (NC=COH), 133.3, 126.9, 128.4, 131.1, 28.7 (SCH<sub>2</sub>), 11.9 (CH<sub>3</sub>) ppm. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (373.52): ber. C 57.88, H 4.05, N 3.75, S 25.75; gef. C 57.86, H 4.24, N 3.99, S 26.01.

2-(2-Oxo-benzothiazolin-3-yl)-3-hydroxy-*p*-chloridithiozimtsäure-methylester (**4d**)

Ausb. 93% Schmp. 172–174 °C (*Ac*/*EtOH*). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.50 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.82–6.87 (m, H-4), 7.13–7.39 (m, 7H, Aromat), 15.92 (s, H, OH) ppm. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (393.93): ber. C 51.83, H 3.07, N 3.56, S 24.42; gef. C 52.13, H 3.21, N 3.57, S 24.23.

## 2-(2-Oxo-benzoxazolin-3-yl)-3-hydroxy-dithiocrotonsäure-methylester (4e)

Ausb. 64% Schmp. 116–118 °C (*Ac/EtOH*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 215.8 (C=S), 176.6 (C–OH), 152.6 (OCON), 109.0, 124.2, 123.4, 120.4, 142.7, 130.4, 114.8 (NC=COH), 19.7 (CH<sub>3</sub>), 17.1 (SCH<sub>3</sub>) ppm. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (281.36): ber. C 51.23, H 3.94, N 4.98, S 22.79; gef. C 51.20, H 3.96, N 4.82, S 22.91.

## 2-(2-Oxo-benzoxazolin-3-yl)-dithiozimsäure-methylester (4f)

Ausb. 83% Schmp. 162–165 °C (*Ac/EtOH*). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.52 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.83–7.96 (m, 9H, Aromat), 15.95 (s, H, OH) ppm. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (343.43): ber. C 59.46, H 3.82, N 4.08, S 18.67; gef. C 59.61, H 3.75, N 4.02, S 18.64.

## 2-(2-Oxo-benzoxazolin-3-yl)-3-hydroxy-p-chlor-dithiozimsäure-methylester (4g)

Ausb. 81% Schmp. 123–125 °C (*Ac/EtOH*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 217.8 (C=S), 172.8 (C–OH), 153.3 (OCON), 109.4, 124.6, 123.7, 110.6, 142.6, 131.5, 114.4 (NC=COH), 131.4, 128.6, 129.0, 137.6, 17.7

**Tabelle 5.** Details zur Strukturanalyse und -verfeinerung

	4d	5e
Kristallgröße	0.36 × 0.24 × 10.22 mm	0.5 × 0.3 × 0.15 mm
Diffraktometer	Stoe STADI 4	SYNTEX P2 <sub>1</sub>
Strahlung	MoK <sub>α</sub> (λ <sub>MoK<sub>α</sub></sub> = 0.71073 Å) Graphitmonochromator	CuK <sub>α</sub> (λ <sub>CuK<sub>α</sub></sub> = 1.54178 Å) Graphitmonochromator
Scan-Verfahren	ω–θ-scan	θ–2θ-scan
2θ-Bereich	2θ < 48.0°	2θ < 115.0°
h,k,l-Bereich	–13/13, 0/10, 0/19 –13/13, –10/0, –19/0	–10/10, –13/13, 0/9
Testreflexe	4 0 0 (3.9%)	–2 3 1 (3.0%)
(max. Intensitätsschwankung)	0 2 2 (4.3%) 0 4 –6 (10.9%)	–1 0 1 (4.8%)
Reflexe gemessen	5878	2561
symmetrieunabhängig	2668	2459 (2400)*
beobachtet	2244	2229 (2182)*
(Kriterium)	I > 1.5σ(I)	I > 1.96σ(I)
Absorptionskorrektur	–	empirisch (DIFABS, [11]) Transmissionsfaktor: max: 1.371, min: 0.769
R(int)	0.018	0.0
R	0.041	0.058
R <sub>w</sub>	0.025	0.072
S	3.82	1.18
Wichtungsschema	2.74/σ <sup>2</sup> (F)	1/{σ <sup>2</sup> (F) + 0.0077F <sup>2</sup> }
(Δ/σ) <sub>max</sub>	0.003	1.210
Δρ	0.300 eÅ <sup>–3</sup> –0.240 eÅ <sup>–3</sup>	0.441 eÅ <sup>–3</sup> –0.369 eÅ <sup>–3</sup>
beob. Refl./verf. Parameter	8.44	8.41

\* Daten nach der empirischen Absorptionskorrektur

(SCH<sub>3</sub>) ppm. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (377.87); ber. C 54.04, H 3.20, N 3.71, S 16.97; gef. C 54.13, H 3.15, N 3.67, S 17.24.

### Röntgenkristallstrukturanalyse

Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Aceton/Ethanol gewonnen. Details zur Intensitätsdatensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Gitterkonstanten wurden für **4d** über die Verfeinerung von 2 $\theta$ -Winkeln für 68 Reflexe im Bereich von 20° < 2 $\theta$  < 25° bestimmt, im Falle von Verbindung **5e** über eine Ausgleichsrechnung für die Einstellwinkel von 15 Reflexen im Bereich von 11° < 2 $\theta$  < 29°. Die Kristalldaten beider Verbindungen können Tabelle 6 entnommen werden.

Beide Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Die Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern (Vollmatrix) verfeinert. Die Lageparameter der H-Atome wurden für Verbindung **4d** der Differenzfouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert. Im Falle von Verbindung **5e** wurde nach der isotropen Verfeinerung der Nicht-H-Atome eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS, [11]) durchgeführt. Im Ergebnis dieser Korrektur wurden 2400 korrigierte Reflexe im Datensatz behalten, von denen 2182 als beobachtet eingestuft wurden. Die anschließende anisotrope Verfeinerung der Nicht-H-Atomparameter und alle weiteren Rechnungen erfolgten mit den korrigierten Daten. Die Lageparameter der H-Atome der Phenylringe von **5e** wurden einer Differenzfouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert. Die H-Atome der beiden Methylgruppen wurden nach geometrischen Gesichtspunkten in das Strukturmodell eingefügt. Für beide Verbindungen wurde eine empirische Extinktionskorrektur nach  $F_{corr} = F_c(1 - X \times 10^{-7} F_c^2 / \sin \theta)$  durchgeführt, wobei  $X$  zu 1.05(5) für **4d** bzw. 3.5(4) für **5e** verfeinert wurde.

Die Berechnungen wurden auf IBM kompatiblen PC (**5e**) bzw. auf einer IBM RS/6000-320 Workstation (**4d**) unter Verwendung der Programme SHELXS86 [9], SHELX76 [10], DIFABS [11], EDIT [12] und ORTEP II [13] durchgeführt.

Weitere Details zu den Röntgenkristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, Deutschland, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56408, der Namen der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Tabelle 6.** Kristalldaten

	<b>4d</b>	<b>5e</b>
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
<i>M</i>	393.93 g mol <sup>-1</sup>	407.96 g mol <sup>-1</sup>
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$
<i>a</i>	11.958(2) Å	10.448(1) Å
<i>b</i>	8.920(2) Å	12.182(2) Å
<i>c</i>	17.024(2) Å	8.554(1) Å
$\alpha$	90.0°	106.08(1)°
$\beta$	106.61(1)°	97.11(1)°
$\gamma$	90.0°	113.78(1)°
<i>V</i>	1740.2	922.3
<i>Z</i>	4	2
<i>D<sub>x</sub></i>	1.504 g cm <sup>-3</sup>	1.469 g cm <sup>-3</sup>
$\mu$	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.25 \text{ cm}^{-1}$	$\mu(\text{CuK}\alpha) = 50.93 \text{ cm}^{-1}$
<i>F</i> (000)	808	420

## Dank

Die Autoren danken Frau Dr. Maria Gdaniec (AMU Poznań) für die Unterstützung bei der Intensitätsdatensammlung für die Verbindung **5e**. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind die Autoren für großzügige materielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- [1] Dölling W., Herrmann C., Augustin M., Ahnert R., Heinemann F., Hartung H. (1991) *Monatsh. Chem.* **122**: 359
- [2] Rudolf W.-D. (1991) *Sulfur Reports* **11**(1): 51
- [3] Collina G., Forlani L., Mezzina E., Sintoni M., Todesco P. E. (1987) *Gazz. Chim. Italiana* **117**: 281
- [4] D'Amico J. J., Bollinger F. G., Freeman J. J. (1988) *J. Heterocycl. Chem.* **25**: 1503
- [5] D'Amico J. J., Marvel J. T., Bollinger F. G. (1988) *J. Heterocycl. Chem.* **25**: 1375
- [6] Kalcheva V., Antonowa A., Simov N., Mincheva N. (1986) *Dokl. Bolg. Akad. Nauk* **39**(12): 59; (1987) *Chem. Abstr.* **107**: 175 924j
- [7] Lácová A., Sidóová E. (1987) *Acta Fac. Rerum Nat. Univ. Comenianae, Chim.* **35**: 125; (1989) *Chem. Abstr.* **110**: 231 500u
- [8] Radha A. (1985) *Z. Kristallogr.* **171**: 225
- [9] Sheldrick G. M. (1986) SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. Göttingen, Deutschland
- [10] Sheldrick G. M. (1976) SHELX76. Program for Crystal Structure Determination. Univ. Cambridge, England
- [11] Walker N., Stuart D. (1983) DIFABS. Program to Calculate Empirical Absorption Corrections. Queen Mary College, London, England
- [12] Jaskólski M. (1982) EDIT. Program to Edit Atomic Information from Atom Data Files. Univ. Poznań, Polen
- [13] Johnson C. K. (1976) ORTEP II. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA

*Eingegangen 15. Juni 1992. Angenommen 11. Januar 1993*