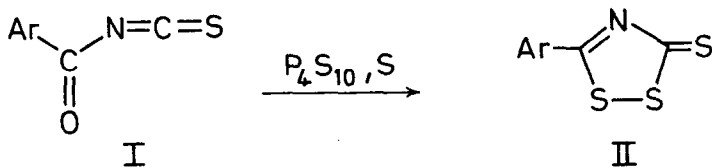


3H-1.2.4-DITHIAZOL-THIONE-(3) und 2H-1.3.4-DITHIAZOL-  
THIONE-(2)  
(4-AZATRITHIONE und 4-AZA-ISO-TRITHIONE)

H. Behringer und D. Deichmann  
Organisch-Chemisches Institut der Universität München

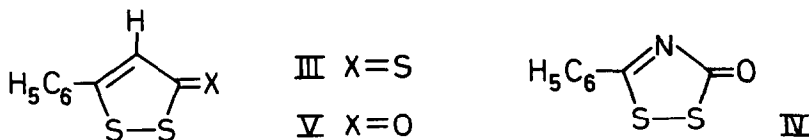
(Received 23 December 1966)

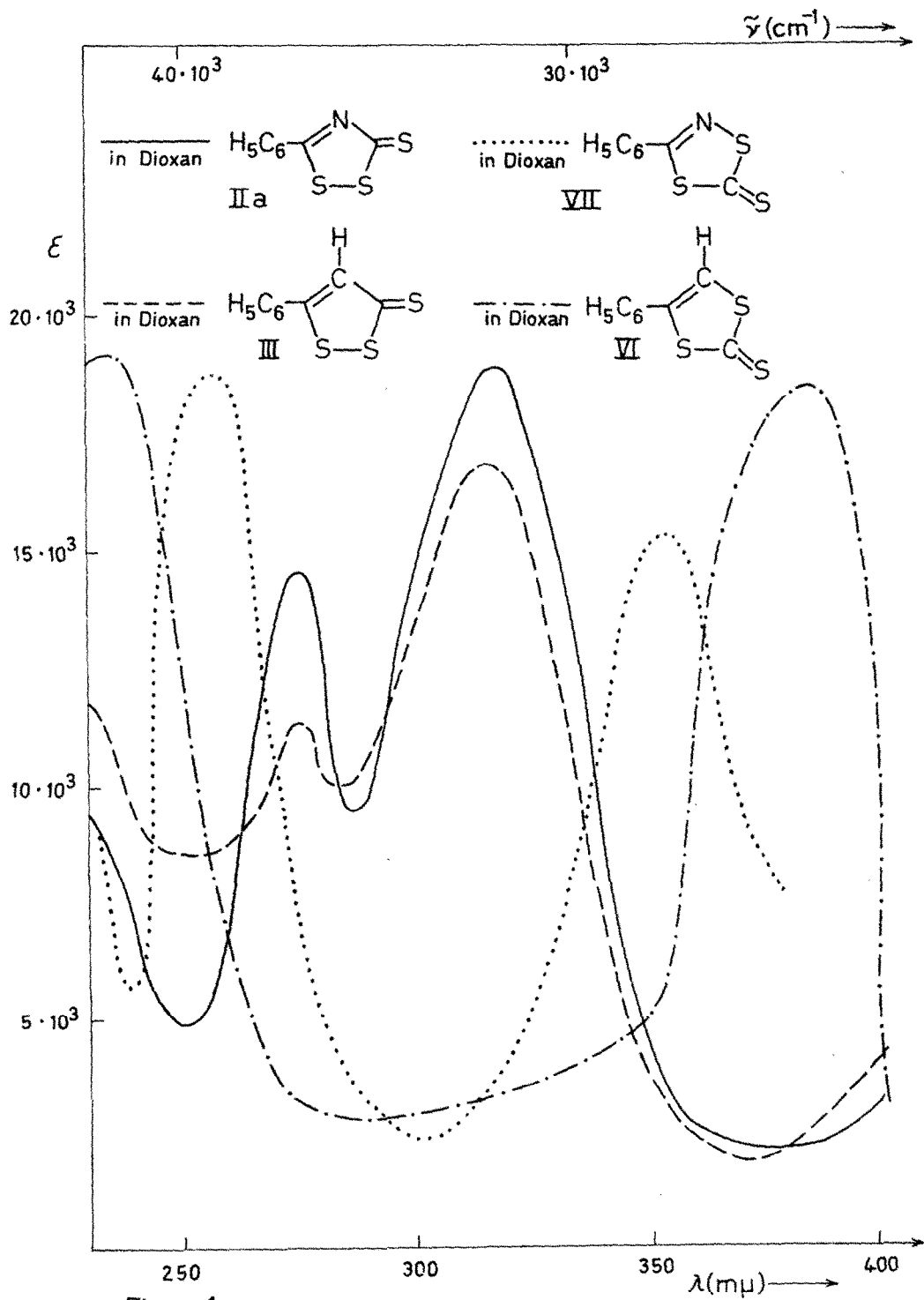
Für die Synthese von 2-Aryl- bzw. 2-Alkyl- 3-monoaza- und 3,4-diaza-6a-thiathiophthenen benötigten wir 5-substituierte 3H-1.2.4-Dithiazolthione-(3) (4-Aza-1.2-dithiol-thione-(3) ) (II). Wir erhielten die 5-Arylderivate IIa-c in guten Ausbeuten durch Schwefelung entsprechender Aroylsenföle I (1) mit  $P_4S_{10}$  in siedendem Xylol. Vermutlich entsteht dabei zuerst das Thioaroylsenföle, das unter Aufnahme von Schwefel den Heterocyclus liefert.

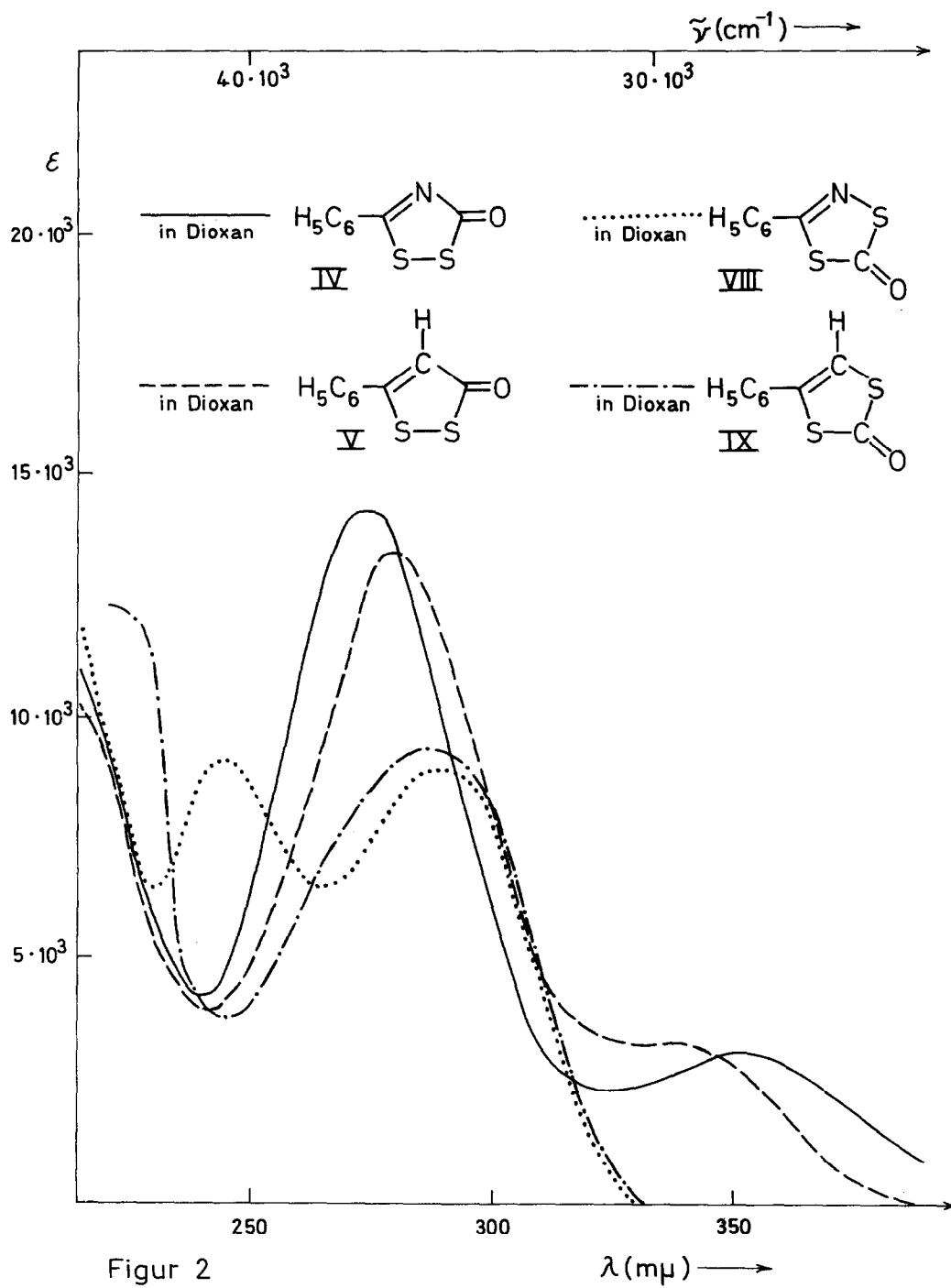


	Schmp.	Ausbeute
IIa Ar = $C_6H_5$	133/34°	83 %
IIb Ar = (p) $CH_3OC_6H_4$	143/45°	89 %
IIc Ar = (p) $ClC_6H_4$	126/28°	84,5 %

Für die angenommene Struktur spricht die weitgehende Ähnlichkeit des UV-Spektrums von IIa mit dem dazu isoelektronischen 5-Phenyl-1,2-dithiolthion-(3) (III) (Fig. 1). Die spektrale Analogie erstreckt sich auch auf die entsprechenden Sauerstoffisologen IV (Schmp. 85/86°) und V (Fig. 2). IV erhielten wir aus IIa mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton.



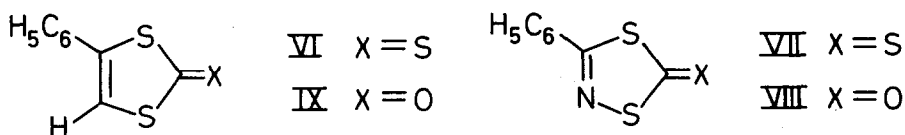




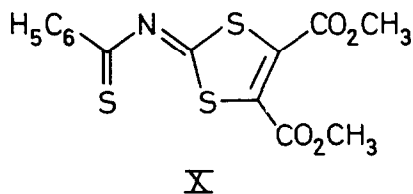
Figur 2

 $\lambda$  (m $\mu$ )  $\longrightarrow$

Ein zu IIa Isomeres (Schmp. 116<sup>o</sup>) entstand in einer Ausbeute von nur 14 % aus Thiobenzamid und Thiophosgen in Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur. Wieder aufgrund des UV-Spektrums, das dem des zugehörigen stickstoff-freien Analogens, dem 5-Phenyl-2H-1.3.4-dithiol-thion-(2) (VI), sehr ähnlich ist (Fig. 1), möchten wir für dieses Trisulfid die andere, für Fünfringsysteme mit einem N und zwei S-Atomen, noch verfügbare Strukturformel VII vorschlagen. Auch das UV-Spektrum des entsprechenden Oxodisulfids (Schmp. 69/71<sup>o</sup>), das wir nach VIII formulieren (aus VII, wie vorher, mit Kaliumpermanganat in Aceton), gleicht dem Typ nach dem des 4-Phenyl-2H-1.3-dithiol-ons-(2) (IX) (Schmp. 93/95<sup>o</sup>), das unseres Wissens noch nicht bekannt war. Wir haben es aus dem Trisulfid VI nach der Methode von F. Challenger und E. Mason (2) mit Quecksilber(II)acetat in Eisessig hergestellt. Über das Zustandekommen der N/S-Verknüpfung bei der Bildung von VII aus Thiobenzamid und Thiophosgen lassen sich bis jetzt noch keine begründbaren Aussagen machen.



Als ein chemisches Argument für die Strukturvorschläge II und VII möchten wir das unterschiedliche Verhalten der beiden isomeren Phenyl-derivate gegenüber Acetylendicarbonsäuredimethylester werten. Einerseits lieferte das 4-Azatrithion IIa, wie erwartet, ein Additionsprodukt (Schmp. 162/63<sup>o</sup>) das wir in Analogie zum Addukt aus 5-Phenyltrithion und Acetylendicarbonsäuredimethylester (3) nach X formulieren. Andererseits reagierte das 4-Aza-isotrithion VII, ebenso wie sein C-Analoges VI, nicht mit dem Acetylenester.



Dem Typ nach zeigen die Addukte wieder sehr ähnliche UV-Spektren.

(X:  $\lambda_{\max}$  = 254 m $\mu$ ,  $\epsilon$  = 18 350, 338 m $\mu$ ,  $\epsilon$  = 15 600, 406 m $\mu$ ,  $\epsilon$  = 13 400

Addukt aus III und Acetylendicarbonsäuredimethylester:  $\lambda_{\max}$  = 267 m $\mu$ ,  
 $\epsilon$  = 17 300, 340 m $\mu$ ,  $\epsilon$  = 11 500, 468 m $\mu$ ,  $\epsilon$  = 18 400)

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT gebührt unser Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Frau R. FRITZ verdanken wir die Aufnahme der UV-Spektren, Frau L. SCHWARZ und Herrn H. SCHULZ die Ausführung eines Teils der Mikroanalysen.

#### LITERATUR

- (1) P.A.S.Smith and R.O.Kan, J. org. Chem. 29, 2264 (1964)
- (2) F.Challenger and E.Mason, J. chem. Soc. (London) 1953, 292
- (3) H.Behringer und R.Wiedenmann, Tetrahedron Letters, 3705 (1965)