

Darstellung von 2,3-Dicyan-1,4-dithiin-dicarbonsäure-
(5,6)-imid und seiner N-Derivate

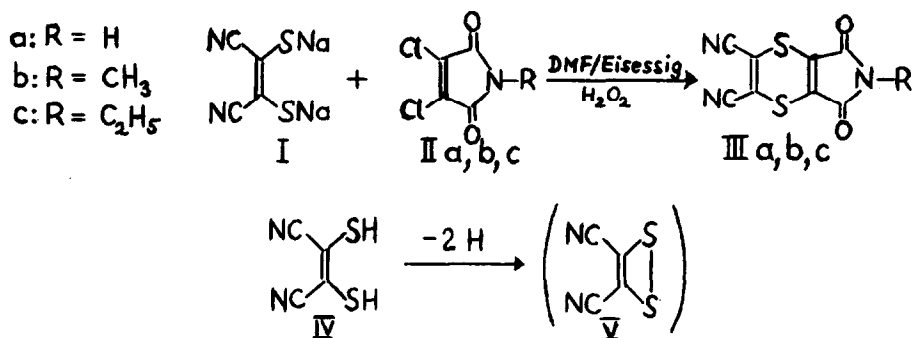
Kurt Fickentscher

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 22 July 1969; received in UK for publication 17 September 1969)

Über die Reaktion von Chloranil und 5,6-Dichlor-2,3-dimethyl-benzochinon-(1,4) mit dem Dinatrium-Salz des cis-1,2-Dimercapto-1,2-dicyan-äthylens (I) in saurem Medium zu 1,4-Dithiinen wurde kürzlich berichtet ^{1) 2)}. In beiden Fällen wird dabei als erster Reaktionsschritt die Oxydation des Dimercaptans IV zum nicht isolierbaren Disulfid V durch das jeweilige Chinon angenommen. V sollte im zweiten Reaktionsschritt mit nicht reduziertem Chinon zu 1,4-Dithiinen weiterreagieren.

Da im Dichlormaleinimid IIa und seinen N-Derivaten IIb,c die beiden Chlor-Atome ähnlich aktiviert sind wie im Chloranil, reagieren IIa-c in saurem Medium in Gegenwart eines geeigneten Oxydationsmittels mit I zu 2,3-Dicyan-1,4-dithiin-dicarbonsäure-(5,6)-imid IIIa bzw. den zugehörigen N-Derivaten IIIb,c. Auch bei dieser Reaktion muß als erster Schritt die Oxydation von IV zu V angenommen werden.



Nebenreaktionen können ausgeschaltet werden, wenn zur sauren, mit dem Oxydationsmittel versetzten Lösung von II die wässrige Lösung von I unter Kühlung sehr langsam zugegeben wird. Als Reaktionsmedium eignet sich Eisessig/Dimethyl-

formamid und als Oxydationsmittel Wasserstoffperoxid, dessen Konzentration im Reaktionsmedium 3 - 5% betragen soll.

Die gelbbraunen bis gelbgrünen Verbindungen IIIa-c fallen bei der Synthese mikrokristallin an, lösen sich in vielen organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe und lassen sich nur sehr schwierig, z.B. aus Eisessig/Wasser, umkristallisieren. Exakte Schmelzpunkte konnten bisher nicht ermittelt werden. Für dieses Verhalten kann intermolekularer charge transfer verantwortlich gemacht werden; die starken UV-Absorptionen von IIIa-c bei $\lambda_{\max} = 240 - 250 \text{ nm}$ könnten demnach charge transfer-Absorptionsbanden sein.

	Ausbeute	Farbe	UV in THF: $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon)$
IIIa	21%	gelbbraun	244 (12800) 343 (7600)
IIIb	43%	gelbgrün	242 (13400) 336 (5200)
IIIc	29%	gelbgrün	246 (12000) 345 (5500)

IR in KBr $[\text{cm}^{-1}]$

IIIa: 3440 (chel.) u. 3340 (chel.) (NH assoz.); 2220 (CN); 1780, 1730 u. 1700 (C=O Säureimid); 1640 (C=C)

IIIb: 3390 (chel.); 2910 (CH_3); 2210 (CN); 1780 u. 1710 (C=O Säureimid); 1620 (C=C); 1570; 1520; 1440 (N-CH_3); 1380

IIIc: 3410 (chel.); 2980 u. 2940 (CH_2, CH_3); 2220 (CN); 1800, 1775 u. 1715 (C=O Säureimid); 1620 (C=C); 1570; 1515; 1445; 1395; 1380; 1350.

Literaturhinweise

- 1) K. Fickentscher, Arch. Pharmaz. 302, 285 (1969)
- 2) K. Fickentscher, Chem. Ber. 102, 2378 (1969)