

Synthesen von 6,6'-Bi-1,3-thiazinyliden-Derivaten

Werner SCHROTH*, Roland SPITZNER, Sabine FREITAG, Monika RICHTER, Bodo DOBNER

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-4050 Halle (Saale), German Democratic Republic

Syntheses of 6,6'-Bi-1,3-thiazinylidene Derivatives

The high tendency of formation of 6,6'-bi-1,3-thiazinylidenes renders these compounds available by several synthetic routes and with various substitution patterns. Methods for their synthesis described here consist of the reaction of 6-alkylthio- or 6-arylthio-1,3-thiazinium salts with thiols and thermolysis of the 6,6-bis[organylthio]-6*H*-1,3-thiazines thus formed, or of treating 6-alkylthio- or 6-arylthio-1,3-thiazinium salts with thiophenol and triethylamine, or of heating 6-thioxo-1,3-thiazines with triethyl phosphite in toluene. In general, 6,6'-bi-1,3-thiazinylidenes are chemically relatively stable; with tetracyanoethylene, they react with 6,6'-bond fission to give 6-dicyanomethylene-6*H*-1,3-thiazines.

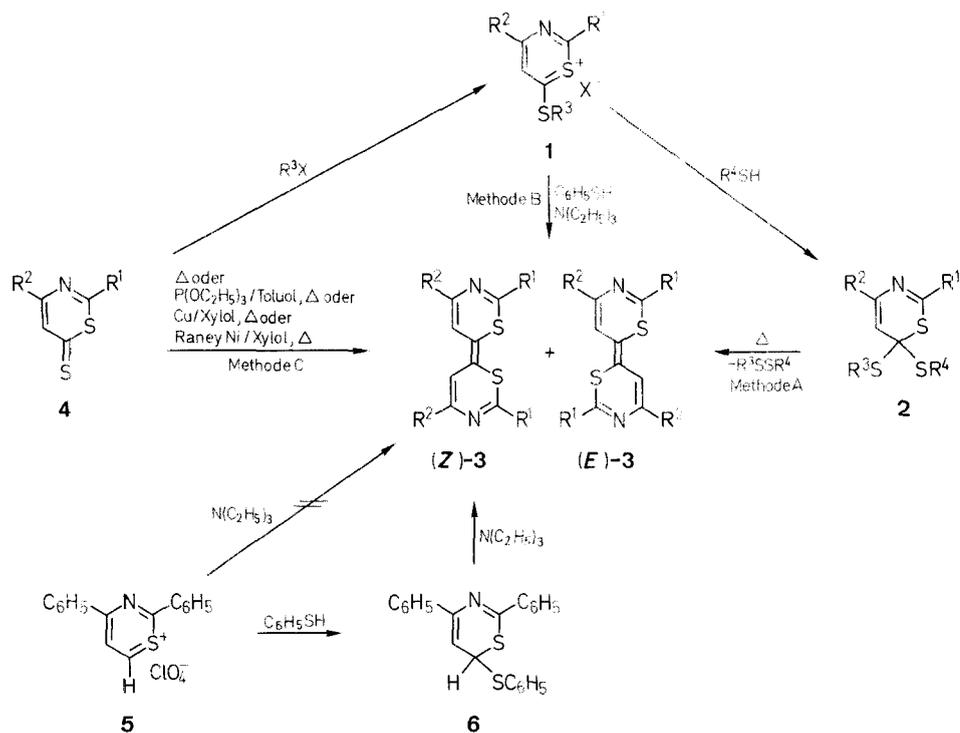
Die Titelverbindungen **3** interessieren als Heterofulvalen-Analoga und potentielle Carben-Dimere¹. Für ihre Synthese bieten sich 1,3-Thiaziniumsalze (**1**) und 1,3-Thiazin-6-thione (**4**) an, die nunmehr in breiter Substituenten-Variation bequem zugänglich sind². Wie von uns schon exemplarisch dargelegt, können 6,6'-Bi-1,3-thiazinylidene (**3**, *Z/E*-Isomerenmische) erhalten werden: (a) auf elektrochemischem Wege aus 6-Methylthio-1,3-thiazinium-salzen³, (b) durch katodisch- und auch chemisch-reduktive Homodimerisation von 6-unsubstituierten 1,3-Thiazinium-salzen zu 6,6'-Bi-1,3(6*H*)-thiazinyliden und deren Dehydrierung⁴. Hier sei über neue Synthesen berichtet, in denen eine beträchtliche Bildungstendenz der Verbindungen **3** zum Ausdruck kommt.

6-Organylthio-1,3-thiazinium-salze (**1**) reagieren mit Natrium-thiolat oder Thiol/Triethylamin in hohem Maße regio-selektiv zu 6,6-Bis[organylthio]-6*H*-1,3-thiazinen ("1,3-Thiazin-6-on-mercaptalen") (**2**)⁵. Bei Erhitzen gehen letztere unter Entbindung von Diorganyl-disulfid in **3** über⁶. Für präparative Zwecke werden die Verbindungen **2** im inerten Lösungsmittel, z. B. Toluol oder Acetonitril, erhitzt, wobei sich die Produkte **3** kristallin abscheiden (Methode A). In Lösung verbliebenes Disulfid läßt sich dünnschicht-chromatographisch nachweisen, gelegentlich auch in Substanz isolieren. Es besteht ferner die Möglichkeit, beide Schritte zu einer Eintopfoperation zu vereinen, indem zunächst Mercaptan an **1** in Acetonitril addiert und nachfolgend der Ansatz unter Rückfluß gehalten wird (Methode B). Hier erweist sich Thiophenol als Agens der Wahl. Das Eintopfverfahren bewährt sich vor allem für 2,2'-heterosubstituierte Verbindungen **3** ($R^1 = NR_2$, S-Alkyl⁷). In den Mutterlaugen der aus **1**, $R^1 = S\text{-Alkyl}$, $R^3 = S\text{-C}_6\text{H}_5$ gewonnenen Produkte **3** (Beispiele **3m**, **o**) werden dünnschicht-chromatographisch zwei weitere, farblich ähnliche und schwierig auftrennbare

Nebenprodukte von fast gleichem R_f -Wert angezeigt, die möglicherweise über untergeordnet konkurrierende C²-Addition von Thiophenol an **1** gebildet werden. Im Fall **1**, $R^1 = R^3 = S\text{-Alkyl}$ (z. B. 2,6-Bis[ethylthio]-4-phenyl-1,3-thiazinium-tetrafluorborat^{2d}) tritt diese Konkurrenz weit-aus stärker hervor (kristallines Produktgemisch aus zwei Komponenten). Der Identitätsnachweis des Hauptproduktes stützt sich auf die Kenntnis der gemäß Methode C (s. unten) unzweideutig präparierten Verbindungen **3**, $R^1 = S\text{-Alkyl}$. Aus 2,4-Diphenyl-1,3-thiazinium-perchlorat (**5**) und Thiophenol bereitetes 2,4-Diphenyl-6-phenylthio-6*H*-1,3-thiazin (**6**)^{2d} reagiert in Gegenwart eines tertiärenamins ebenfalls zu **3a**⁸; aus 6-Methylthio-2,4-diphenyl-1,3-thiaziniumperchlorat (**1b**, X = ClO₄) erhält man in gleicher Weise das Produkt **3a**, wenn auch in deutlich geringerer Ausbeute (24%).

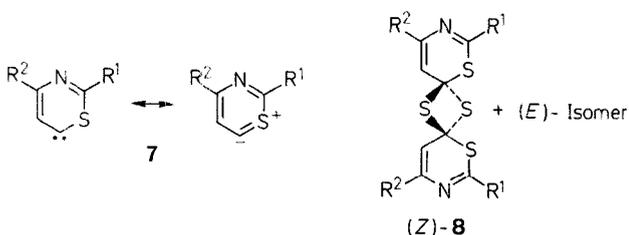
Man kann die Vorstufen **1** sowohl durch Ringschlußkondensation von 2-Organylthio-2-chlorovinyl-ketonen mit thioamid-funktionellen Verbindungen^{2d,e} wie auch durch Alkylierung oder Arylierung von 1,3-Thiazin-6-thionen (**4**)^{2a} gewinnen. Letzteren kommt insofern zentrale Bedeutung zu, als sie außerdem einen direkten Zugang zu den Verbindungen **3** gestatten: So erleidet **4a** bei höherer Temperatur bereits spontane Entschwefelung zu **3a** (75%). Synthetisch tragfähiger ist die (auch anderweitig gängige⁹) Behandlung der Edukte **4** mit Triethyl-phosphit, zweckmäßig in siedendem Toluol, wobei die Produkte **3** in der Regel sehr sauber anfallen; es sind allerdings längere Reaktionszeiten erforderlich (Methode C). Das Verfahren ist insbesondere für den Zugang zu den 2-Alkylthio-Verbindungen **3**, $R^1 = S\text{-Alkyl}$, geeignet (Beispiele **3m-p**). Desgleichen gelingt die Entschwefelung zu **3** mit Kupferpulver oder, wie auch unabhängig in Lit.¹⁰ an organyl-substituierten Vertretern praktiziert, mit Rancy-Nickel (Beispiel **4a** → **3a**: 53%).

Die Transformationen **2** → **3** und **6** → **3** demonstrieren formal eine α -Eliminierung an der 6-Position der Edukte und werfen somit die Frage nach der Passage eines "nucleophilen Carbens" bzw. Ylids **7** auf¹². Bei Versuchen, ein derartiges Intermediat während der Thermolyse von **2** mit elektrophilen Agentien (Benzylchlorid, Benzaldehyd) abzufangen, behielt indes stets die Bildung von **3** den Vorrang (zum mechanistischen Verständnis betrachte man darüberhinaus

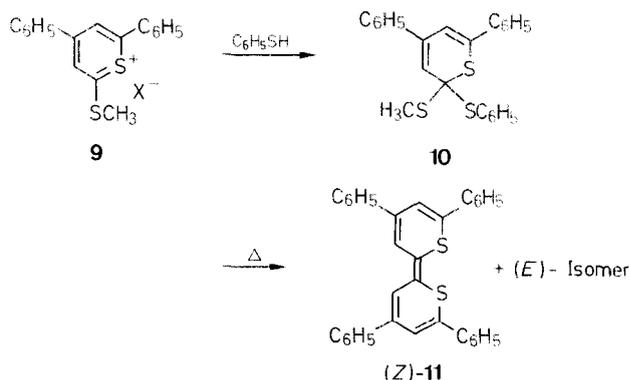


1	2	3	4	R^1	R^2	R^3	R^4
a	a	a	a	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
b	b	(a)	(a)	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3
(b)	c	(a)	(a)	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	C_2H_5
(b)	d	(a)	(a)	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	C_6H_5
c	e	(a)	(a)	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5	C_6H_5
d	f	b	b	C_6H_5	$4-CH_3-C_6H_4$	C_6H_5	C_6H_5
e	g	c	c	C_6H_5	$4-CH_3O-C_6H_4$	C_6H_5	C_6H_5
f	h	d	d	C_6H_5	$4-Br-C_6H_4$	C_6H_5	C_6H_5
g	i	e	e	C_6H_5	$4-NO_2-C_6H_4$	C_6H_5	C_6H_5
h	j	f	f	C_6H_5	CH_3	C_2H_5	C_6H_5
i	k	g	g	$N(CH_3)_2$	C_6H_5	C_2H_5	C_6H_5
j	l	h	h	$N(CH_2)_4$	C_6H_5	C_2H_5	C_6H_5
k	m	i	i	$N(CH_2)_4$	$4-CH_3-C_6H_4$	C_2H_5	C_6H_5
l	n	j	j	$N(CH_2)_4$	$4-Br-C_6H_4$	CH_3	C_6H_5
m	o	k	k	$N(CH_2CH_2)_2O$	C_6H_5	CH_3	C_6H_5
n	p	l	l	$N(CH_2CH_2)_2O$	$4-CH_3-C_6H_4$	C_2H_5	C_6H_5
o	q	m	m	SCH_3	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
p	r	n	n	SCH_3	$4-Br-C_6H_4$	C_6H_5	C_6H_5
q	s	o	o	SC_2H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
r	t	p	p	$SCH_2-C_6H_5$	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5

Möglichkeiten in Anlehnung an Lit.^{1c,13}). Im Einklang damit erbrachten auch alle Bemühungen, aus (6-unsubstituiertem) 2,4-Diphenyl-1,3-thiazinium-perchlorat (5) mit Triethylamin zu 3a (entsprechend vergleichbaren Fällen¹⁴) zu gelangen, nur undefinierte Produkte; ein H/D-Austausch in 6-Position von 5 bei Raumtemperatur war nicht zu erreichen (D_2O/CF_3COOD , 2:3; 2 h). In der rein thermischen Überführung von 4 in 3 stellt sich ein Dithietan des Typs 8 als Intermediat zur Diskussion.



Das "Mercaptal-Verfahren" (Methoden A und B) ist auf Thiopyryliumsalze übertragbar: Die aus 2-Methylthio-4,6-diphenyl-thiopyryliumsalz 9 und Thiophenol gewonnene (ölige) Additionsverbindung 10 reagiert bei Erwärmen in Toluol unter sofortiger Violett-färbung mit guter Ausbeute zu



dem 2,2'-Bi-thiopyranylidin **11**, identisch mit dem durch mehrstündige Behandlung von 4,6-Diphenyl-thiopyran-2-thion mit Kupferpulver in siedendem Xylol nach Lit.¹⁵ erhaltenen Präparat.

Die 6,6'-Bi-1,3-thiazinylidene **3** stellen wie 2,2'-Bi-thiopyranylidin (**11**) violette bis schwarzblaue Kristalle dar. In ihrem Elektronen-Spektrum zeigen sie eine charakteristische Drei-banden-Struktur mit dem langwelligsten Maximum ober-

Tabelle 1. 6,6-Di-organylthio-6*H*-1,3-thiazine (**2**) aus 6-Organylthio-1,3-thiazinium-Salzen (**1**) und Thiolen^a (Mercaptanen)

2	Variante	Ausbeute [%]	Aussehen	Schmp. [°C]	Summenformel ^b	UV/Vis. λ_{\max} [nm] (log ϵ)
b	A	89	bläßgelbe Blättchen	91	C ₁₈ H ₁₇ NS ₃ (343.5)	(CH ₃ OH): 268 (4.11); 312 (3.95)
c	A	64	hellgelbe Würfel	82	C ₁₉ H ₁₉ NS ₃ (357.5)	(CHCl ₃): 261 (4.32); 314 (3.75)
d	B	58	hellgelbe Stäbchen	171	C ₂₃ H ₁₉ NS ₃ (405.6)	(CHCl ₃): 263 (4.47); 370 (3.95)
e	B	67	gelbgrüne Kristalle	159	C ₂₄ H ₂₁ NS ₃ (419.6)	(CHCl ₃): 272 (4.39); 367 (4.02)
m	B	72	hellgelbe Kristalle	81	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ S ₃ (426.6)	(CHCl ₃): 247 (3.97); 322 (3.92)
p	B	65	hellgelbe Stäbchen	109	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ OS ₃ (442.6)	(CH ₃ OH): 256 (4.02); 323 (3.90)

^a Die Verbindungen **2a**, f-i sind in Lit.^{2d} beschrieben.

^b Die Mikroanalysen zeigen die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C \pm 0.50, H \pm 0.30, N \pm 0.20.

Tabelle 2. 6,6'-Bi-1,3-thiazinylidene (**3**) aus 6-Organylthio-1,3-thiazinium-salzen (**1**) und aus 6,6-Di-organylthio-6*H*-1,3-thiazinen (**2**)^{a,b}

3	Me-thode	Ausbeute [%]	Aussehen	Schmp. [°C]	Summenformel oder Lit.-Daten	MS (5 eV) <i>m/c</i> (M ⁺)	UV/Vis (CHCl ₃) λ_{\max} [nm] (log ϵ)
a	A	60 (aus 2b) bis 95 (aus 2a ^{2d})	schwarzviolette Nadeln	283	F: 282–283 ^{9,4} F: 280 ^{9,10}	498 (M ⁺ , 100%), 466 (M ⁺ –S, 19), 249 (M ⁺ /2, 23), 121 (C ₆ H ₅ CS ⁺ , 55)	278 (4.74); 366 (4.33); 550 (4.07) ⁴
	B	80 (1a , X = ClO ₄)					
b	A	77	schwarzviolette Nadeln	275	C ₃₄ H ₂₆ N ₂ S ₂ (526.7)		282 (4.66); 339–364 (4.31, Sch.); 546 (4.01)
c	A	64	violette Stäbchen	235	C ₃₄ H ₂₆ N ₂ O ₂ S ₂ (558.7)		287 (4.59); 345 (4.38); 549 (3.95)
d	A	82	dunkelviolette Nadeln	304	C ₃₂ H ₂₀ Br ₂ N ₂ S ₂ (656.3)		286 (4.66); 378 (4.25, Sch.); 567 (3.98)
e	A	83	dunkelviolette Nadeln	> 350	C ₃₂ H ₂₀ N ₄ O ₄ S ₂ (588.5)		286 (4.00); 418 (3.64); 581 (3.72)
f	C	41	violett-schwarze Blättchen	233	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ S ₂ (374.5)		283 (4.39); 326 (4.28); 524 (3.58)
g	B	43	violett-schwarze Stäbchen	276	C ₂₄ H ₂₄ N ₄ S ₂ (432.6)	432	267 (4.53); 320 (3.93, Sch.); 510 (4.04)
h	B	48	violett-schwarze Nadeln	280	C ₂₈ H ₂₈ N ₄ S ₂ (484.7)	484	257 (4.48); 320 (3.97, Sch.); 518 (3.98)
i	A	85	violette Nadeln	312	C ₃₀ H ₃₂ N ₄ S ₂ (512.7)	512	277 (4.94); 330 (3.98, Sch.); 514 (4.03)
	B	83					
j	B	81	violette Nadeln	241	C ₂₈ H ₂₆ Br ₂ N ₄ S ₂ (642.4)	642	280 (4.39, Sch.); 312 (4.36); 525 (4.06)
k	B	46	violette Würfel	302	C ₂₈ H ₂₈ N ₄ O ₂ S ₂ (516.7)	516	269 (4.57); 320 (4.01, Sch.); 502 (4.08)
	C	42					
l	A	40	dunkelviolette Nadeln	288	C ₃₀ H ₃₂ N ₄ O ₂ S ₂ (544.7)	544	(Benzol): 283 (4.68); 333 (4.45, Sch.); 513 (4.52)
	B	46					
m	B	51	violett-schwarze Nadeln	189	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ S ₄ (438.6)	438	276 (4.52); 335 (4.27); 508 (3.93)
n	C	53	violett-schwarze Nadeln	288	C ₂₂ H ₁₆ Br ₂ N ₂ S ₄ (596.4)	596	287 (4.43); 334 (4.18); 505 (3.91)
o	B	35	violett-schwarze Blättchen	195	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ S ₄ (466.7)	466	278 (4.51); 335 (4.22); 504 (3.96)
	C	48					
p	C	62	violett-schwarze Stäbchen	220 (Zers.)	C ₃₄ H ₂₆ N ₂ S ₄ (590.8)		276 (4.50); 336 (4.23); 513 (3.95)

^a Die Mikroanalysen zeigen die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C \pm 0.40, H \pm 0.30, N \pm 0.20.

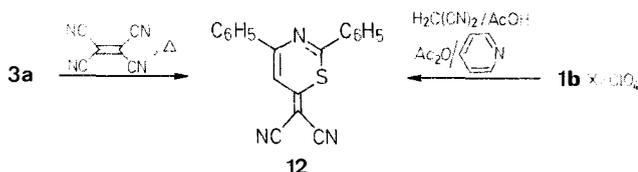
^b ¹H-NMR: **3a** in Lit.⁴, **3o** (CDCl₃): δ [ppm] = 1.35 (t, 2CH₃); 3.20 (q, 2CH₂); 6.30 (s, –CH=; E); 6.70 (s, –CH=; Z) [Z/E = 5 : 95]; 7.30, 7.75 (m, 12H_{arom}). Vgl. auch Angaben für 2,2'-Di-*t*-butyl-4,4'-di-*p*-tolyl-6,6'-bi-1,3-thiazinylidene in Lit.⁴.

halb 540 nm. Aus dem Vergleich von **3a** mit **11** geht hervor, daß sich das Ring-N-Atom nicht gravierend auf die Lichtabsorption auswirkt. Dagegen üben die Hetero-Substituenten einen deutlichen hypsochromen Einfluß aus. Im ¹H-NMR-Spektrum können die C⁵(C^{5'})-Protonen durch zwei verschiedene Singulets repräsentiert sein, ein Indiz für das Vorliegen eines *Z/E*-Isomerengemischs; das bei tieferem Feld liegende Signal wird dem *Z*-Isomer zugeordnet (van der Waals-Wechselwirkung gemäß Lit.¹⁶). Danach weist das via **2a** gewonnene **3a** ein *Z/E*-Verhältnis von 55:45, **3o** ein solches von 5:95 auf (vgl. auch Lit.⁴; dort bei **3**, R¹ = 4-CH₃-C₆H₄, R² = *t*-C₄H₉; *Z/E* = 8:92). Andererseits existiert das 2,2'-Bi-thiopyranylidin **11** in einer *Z/E*-Zusammensetzung von 7:3. Der massenspektrometrische Zerfall der Verbindungen **3** läßt neben dem sukzessiven Molekülabbau auch eine 6,6'-Bindungslösung zum 1,3-Thiazinyliiden, eventuell vom Typ **7**, erkennen (M⁺/2).

Zur vergleichenden anodischen Oxidation von **3a** und **11** über das entsprechende Radikal-Kation zum Dikation vgl. Angaben in Lit.³.

Nach bisheriger Erfahrung sind die Verbindungen **3** thermisch sehr stabil und relativ reaktionsträge. So bildet **3a** mit Perchlorsäure unter offensichtlicher Protonierung am Stickstoff einen salzartigen dunklen Feststoff, der bei dem Versuch der Reinigung oder Lösung wieder in die Ausgangsverbindung zerfällt. Mit Iod resultieren schwarze amorphe Donor-Acceptor-Addukte, die elektrische Leitfähigkeit zeigen^{10,11}.

Während **3a** mit Tetracyanochinodimethan oder Tetracyanoethylen bei Raumtemperatur keine Koordination zu erkennen gibt, reagiert es mit letzterem bei mehrstündigem Erhitzen in Brombenzol zu 6-Dicyanomethylen-2,4-diphenyl-6*H*-1,3-thiazin (**12**). Dessen Entstehung kann sowohl über vorangehende 6,6'-Bindungslösung von **3a** zu Typ **7** als auch, und dies plausibler, über [2+2]-Cycloaddition von Tetracyanoethylen an die 6,6'-Doppelbindung von **3a** und nachfolgende Cycloreversion im Sinne einer Metathese verstanden werden. Die Konstitution von **12** ist durch unabhängige Synthese aus dem 6-Methylthio-2,4-diphenyl-1,3-thiaziniumsalz **1b**, X = ClO₄, und Malodinitril gesichert¹⁷.



6,6-Bis[organylthio]-6*H*-1,3-thiazine (**2**); allgemeine Arbeitsvorschriften:

Variante A (für **2b, c**, und ähnlich für **2a, f-i**): Zu einer Lösung des Natrium-alkanthiolates (3 mmol) in absolutem Methanol (15 ml) gibt man unter Rühren bei 10–15 °C eine Suspension des 1,3-Thiaziniumsalzes **1**, X = ClO₄ (3 mmol) in absolutem Methanol (25 ml). Das Gemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann engt man die Lösung ein, löst den ausgeschiedenen Feststoff in Ether (8–10 ml) und fällt ihn durch vorsichtige Zugabe von Methanol wieder aus.

Die Produkte **2a, f-i** werden in vergleichbarer Weise mit Natriumthiophenolat gemäß Lit.^{2d} gewonnen.

Variante B (für **2d, e, m, p**): Man gibt eine Suspension von 1,3-Thiaziniumsalz **1**, X = ClO₄ oder BF₄, (3 mmol) in absolutem Acetonitril (20 ml) unter Rühren bei –25 °C zu einem Gemisch von Thiophenol (330.4 mg, 3 mmol), Triethylamin (303.6 mg, 3 mmol)

und absolutem Acetonitril (25 ml). Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur scheiden sich in der Regel gelbgrüne Kristalle ab; anderenfalls wird eingengt. Man kristallisiert aus wenig Aceton um.

6,6-Bi-1,3-thiazinylidene (**3**); allgemeine Arbeitsvorschriften:

Methode A (für **3a-e, m, p**): Eine Lösung der betreffenden Verbindung **2** (2.5 mmol) in absolutem Toluol (30 ml) wird 2–4 h unter Rückfluß erhitzt, wobei Blau- bis Violett färbung eintritt. Man entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck oder fällt das Produkt mit Methanol und kristallisiert es aus Toluol um. Nach der Thermolyse von **2a, f-i** kann Diphenyl-disulfid, nach der Thermolyse von **2e** Ethylphenyl-disulfid in der Mutterlauge durch Vergleich mit authentischem Material dünn-schicht-chromatographisch (Benzol/Hexan 1:5 bzw. Benzol/Aceton 9:1) nachgewiesen werden.

Methode B (für **3a, g-m, o**): Zu einem Gemisch von Thiophenol (0.55 g), Triethylamin (0.5 g) und absolutem Acetonitril (20 ml) unter einem Inertgas gibt man bei –25 °C unter Rühren eine Suspension des Thiaziniumsalzes **1**, X = ClO₄ oder BF₄, (5 mmol) in absolutem Acetonitril (40 ml). Innerhalb 1 h wird die Temperatur dann bis zum Rückfluß gesteigert, und das Gemisch wird einige Zeit unter Rückfluß gekocht (für **3a**: 2.5 h; für **3g, k, l, m, o**: 4 h; für **3h, i, j**: 1 h). Die aus der Lösung abgeschiedenen tieffarbenen Feststoffe werden aus Toluol umkristallisiert.

Das nach Abtrennen von **3a** (aus **1a**, X = ClO₄) verbliebene Filtrat wird zur Trockne eingengt, der aus dem Rückstand mit heißem Hexan gewonnene Extrakt liefert nach Umkristallisation aus Ethanol Diphenyl-disulfid; Ausbeute: 0.6 g (55%); Schmp.: 58–59 °C.

Methode C (für **3a, f, n, o, p**): Ein Gemisch von 6-Thioxo-6*H*-1,3-thiazin **4** (5 mmol), Triethylphosphit (5 ml) und absolutem Toluol (20 ml) wird solange unter Rückfluß erhitzt, bis dünn-schicht-chromatographisch (Benzol/Aceton 9:1) kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist (6–8 h). Nach dem Einengen der braunvioletten Lösung erhält man glitzernde violette Kristalle, die mit Ethanol gewaschen und aus Toluol umkristallisiert werden.

Weitere Herstellungsweisen von 2,2',4,4'-Tetraphenyl-6,6'-bi-1,3-thiazinyliiden (**3a**):

Aus **4a**, thermisch: 2,4-Diphenyl-6-thioxo-6*H*-1,3-thiazin (**4a**) wird 10 min auf 220–250 °C (Bad-Temperatur) erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Produkt aus Toluol umkristallisiert, wobei jedoch Reste an Schwefel hartnäckig anhaften (laut Massen-Spektrum). Ausbeute: ~75%; Schmp.: 279–281 °C.

Aus **4a** mit Kupfer: Ein Gemisch von 2,4-Diphenyl-6-thioxo-6*H*-1,3-thiazin (**4a**; 1.4 g), Kupferpulver (1.27 g) und *o*-Xylol (60 ml) wird 5 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird sofort filtriert. Das Produkt **3a** kristallisiert aus dem Filtrat beim Abkühlen; Ausbeute: 0.65 g (53%)¹¹; Schmp.: 281–283 °C.

Aus **6** mit Triethylamin: Eine Lösung von 2,4-Diphenyl-6-phenylthio-6*H*-1,3-thiazin (**6**; 530 mg, 1.5 mmol) und Triethylamin (150 mg, 1.5 mmol) in absolutem Acetonitril (20 ml) wird 9 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird der abgeschiedene schwarze Feststoff aus Toluol umkristallisiert; Ausbeute: 150 mg (41%); Schmp.: 282–283 °C. Aus dem Filtrat der Reaktionslösung kann durch Säulen-Chromatographie an Aluminiumoxid mit Tetrachlormethan Diphenyl-disulfid isoliert werden; Ausbeute: 73%.

Aus 6-Methylthio-2,4-diphenyl-1,3-thiazinium-perchlorat (**1b**, X = ClO₄): Gleiche Arbeitsweise wie aus **6**; Ausbeute an **3a**: 24%.

2,2',4,4'-Tetraphenyl-6,6'-bi-1,3-thiazinyliiden-Iod-Komplex (**3a** · 2.5 I₂):

Eine Lösung von Iod (320 mg) in Chloroform (50 ml) wird zu einer Lösung von Verbindung **3a** (240 mg) in Chloroform (75 ml) getropft, wobei sofort das schwarze Produkt ausfällt; Ausbeute: 554 mg (99%); beim Aufheizen entweicht kontinuierlich Iod, so daß der Schmelzpunkt **3a** entspricht; Leitfähigkeit [Preßling] bei 200 kp/cm²; σ [20 °C]: $8.6 \cdot 10^{-4}$ S cm⁻¹).

Reflexionsspektrum (Komplex: MgO): CT-Bande bei 1610 nm.

4,4',6,6'-Tetraphenyl-2,2'-bi-thiopyranyliiden (**11**):

Zu einer gerührten Suspension von 2-Methylthio-4,6-diphenylthiopyrylium-iodid¹⁵ (**9**, X = I; 0.42 g, 1 mmol) in absolutem

Ethanol (20 ml) unter Inertgas gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von Natrium-thiophenolat (0.13 g, 1 mmol) in absolutem Ethanol (10 ml) (Auflösung, gelbbraune Färbung). Nach 1 h wird das Lösungsmittel bei 45 °C im Vakuum entfernt und der Rückstand mit absolutem Ether (25 ml) verrührt. Man filtriert: ausgefallenes Salz ab, versetzt den öligem Verdampfungsrückstand (**10**) mit absolutem Toluol (20 ml) und erhitzt 1 h zum Sieden (wobei augenblicklich Violett-färbung eintritt), engt anschließend im Vakuum ein, versetzt mit Methanol und kristallisiert das ausgeschiedene Produkt aus Toluol/Methanol um; Ausbeute: 0.18 g (70%); schwarze Nadeln; Schmp.: 254 °C (Lit.^{1,5}, Schmp.: 255–256 °C).

C₃₄H₂₄S₂ (496.7)

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (log ε) 277 (4.38); 316 (4.19 Sch.); 3.76 (3.86); 558 (3.93) nm.

¹H-NMR (CS₂): Z-Isomer (70%): δ = 6.71 (d, 2 p-H_{arom}); 6.95 ppm (d, 2 o-H_{arom}); J = 0.6 Hz; E-Isomer (30%): δ = 6.57 (d, 2 o-H_{arom}); 6.62 ppm (d, 2 p-H_{arom}); J = 0.6 Hz.

Analog Methode B zur Herstellung von **3** erhält man die Verbindung **11** aus **9**, X = ClO₄, und Thiophenol/Triethylamin in 65% Ausbeute.

6-Dicyanomethylen-2,4-diphenyl-6H-1,3-thiazin (**12**):

Methode A, aus 2,2',4,4'-Tetraphenyl-6,6'-bi-1,3-thiazinyliden (**3a**) und Tetracyanoethylen: Eine Lösung von **3a** (250 mg; 0.5 mmol) und Tetracyanoethylen (100 mg; 0.78 mmol) in Bromobenzol (10 ml) wird unter Rückfluß erhitzt, bis sich dünn-schicht-chromatographisch kein **3a** mehr nachweisen läßt (~ 7 h). Das schwarzbraune Reaktionsgemisch engt man im Vakuum ein, der Rückstand wird an Kieselgel mit Benzol chromatographiert; die tiefrote Fraktion wird nach Verdampfen des Lösungsmittels aus Dioxan/Wasser und Butanol umkristallisiert; Ausbeute: 159 mg (51%); dunkelrote Stäbchen, Schmp.: 228 °C.

C₁₉H₁₁N₃S ber. C 72.82 H 3.54 N 13.41
(313.4) gef. 73.04 3.45 13.58

IR (KBr): 2215 (CN) cm⁻¹.

UV/Vis (CH₃OH): λ_{max} (log ε) = 261 (4.38); 322 (4.55); 448 (4.17) nm.

Methode B, aus 6-Methylthio-2,4-diphenyl-1,3-thiazinium-perchlorat (**1b**, X = ClO₄) und Malodinitril: Man gibt Verbindung **1b**, X = ClO₄, (1.44 g; 4 mmol)^{2a,f} in Eisessig (20 ml)/Acetanhydrid (8 ml)/Pyridin (1 ml), gibt Malodinitril (0.51 g; 4 mmol) zu und erhitzt das Gemisch ~ 2 h zum Sieden. Nach 12 h bei Raumtemperatur und Abtrennen des ausgeschiedenen Salzes engt man die Lösung im Vakuum ein und setzt einige Tropfen Ether hinzu. Das ausfallende Produkt wird aus Butanol umkristallisiert; Ausbeute: 0.93 g (74%); Schmp.: 228 °C. Das Produkt ist identisch mit dem nach Methode A erhaltenen Produkt **12**.

Eingang: 28. Januar 1986

¹ Zur Problematik vgl. u.a.:

- a. Wanzlick, H. W. *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129.
- b. Hoffmann, R. W. *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 754.
- c. Quast, H., Hünig, S. *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2017.
- d. Coffen, D. L., Chambers, J. Q., Williams, D. R., Garrett, P. E., Canfield, N. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2258.

- 2 Synthesen hetero-substituierter, vollkonjugierter 1,3-Thiazin-Systeme, vorrangig auf der Basis von Acylketen-dichloriden, vgl. dazu:
 - a. Schroth, W., Dill, G., Nguyen thi Dung, Nguen thi Mai Khoi, Phan thi Binh, Waskiewicz, H. J., Hildebrandt, A. *Z. Chem.* **1974**, *14*, 52.
 - b. Mirskova, A. N., Levkovskaja, G. G., Atavin, A. S. *Zh. Org. Khim.* **1976**, *12*, 904.
 - c. Spitzner, R., Mielke, D., Scholz, D., Schroth, W., Preiss, A. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 927.
 - d. Schroth, W., Spitzner, R., Koch, B., Freitag, S., Mielke, D. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 937.
 - e. Schroth, W., Spitzner, R., Koch, B. *Synthesis* **1982**, 203.
 - f. Spitzner, R., Menzel, M., Schroth, W. *Synthesis* **1982**, 206.
 - g. Schroth, W., Spitzner, R., Freitag, J. *Synthesis* **1983**, 827.
 - h. Schroth, W., Burkhardt, U., Thieß, P., Spitzner, R. *Z. Chem.* **1984**, *24*, 435.
 - i. Schroth, W., Hildebrandt, A., Becker, U., Freitag, S., Akram, M., Spitzner, R. *Z. Chem.* **1985**, *25*, 21.
- 3 Rüttinger, H. H., Matschiner, H., Schroth, W. *J. prakt. Chem.* **1979**, *321*, 274.
- 4 Rüttinger, H. H., Spitzner, R., Schroth, W., Matschiner, H., Ziebig, R. *J. prakt. Chem.* **1981**, *323*, 33.
- 5 Erste Angaben zu **2a**, **f–i** in Lit.^{2d}; zur Frage einer electrocyclischen Ringöffnung der Verbindungen **2** (man beachte die langwelligste Absorption λ_{max} = 365–392 nm bei **2a**, **d–h**) vgl. auch Diskussion in Lit.^{2d}, S. 944.
- 6 Bereits bei der Bestimmung der Schmelzpunkte unter dem Mikroskop wird die Bildung dunkler Kristalle der Verbindungen **3** beobachtet. Im Massenspektrum von **2a** tritt [M – C₆H₅SSC₆H₅]⁺ als Basisfragment auf (vgl. Lit.^{2d}, S. 946).
- 7 Bei **2**, R¹ = NH–R, dominiert nach Thiophenol-Addition (an 6-Position) Ringtransformation; aus 2-Ethylamino-6-methylthio-4-phenyl-1,3-thiazinium-perchlorat wurde 1-Ethyl-4-phenyl-6-phenylthio-2-thioxo-1,2-dihydropyrimidin (Schmp.: 169 °C, gelbe Nadeln) erhalten: Schroth, W., Freitag, S., Spitzner, R. Publikation in anderem Zusammenhang.
- 8 a. Vgl. hingegen Ringkontraktion von **6b** bei Einwirkung von Butyllithium: Spitzner, R., Schroth, W. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3971.
b. Vgl. auch: Seebach, D. *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 442.
- 9 Vgl. auch: Roth, M., Dubs, P., Götschi, E., Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 710.
- 10 Ebel, M., Mothes, M. *Sulfur Letters* **1984**, *2*, 127.
- 11 Vgl. Dobner, B. *Dissertation*, Universität Halle-Wittenberg, 1979.
- 12 Zur grundsätzlichen Diskussion derartiger Spezies vgl. Lit.^{1a,b,d}.
- 13 Vgl. u.a.:
 - a. Seebach, D., Beck, A. K. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1933.
 - b. Uneyama, K., Sadakage, T., Oae, S. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5193.
- 14 Vgl. u.a.: Prinzbach, H., Berger, H., Lüttringhaus, A. *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 435.
- 15 Faust, J., Speier, G., Mayer, R. *J. Prakt. Chem.* **1969**, *311*, 61.
- 16 Jonathan, N., Gordon, S., Dailey, B. P. *J. Chem. Physics* **1962**, *36*, 2443.
- 17 Über weitere, vielseitige Reaktionen von 6-Alkylthio-1,3-thiazinium-salzen mit C-Nucleophilen: Schroth, W., Richter, M., Freitag, S., Spitzner, R. in Vorbereitung.