

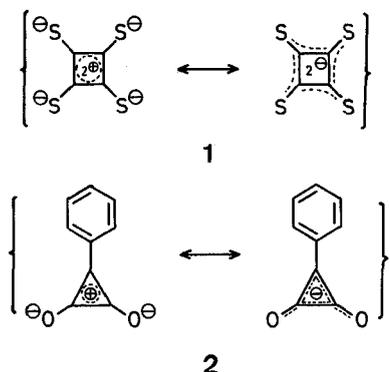
**Synthese eines phenylsubstituierten Thioxokohlenstoffs der Dreiecksäure<sup>1</sup>**

G. H. R. SEITZ, G. ARNDT

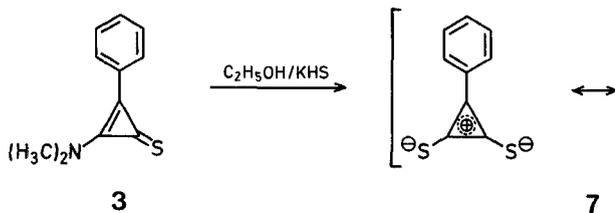
Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule, Bischofsholer Damm 15, D-3000 Hannover

Aus spektroskopischen Daten und der Röntgenstrukturanalyse des ersten Thioxokohlenstoffs, dem Tetrathioquadrat **1**, geht hervor, daß auch die Schwefelanaloga der monocyclischen Oxokohlenstoffe planare Systeme darstellen mit vollständiger Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen<sup>2</sup>. Da in Überein-

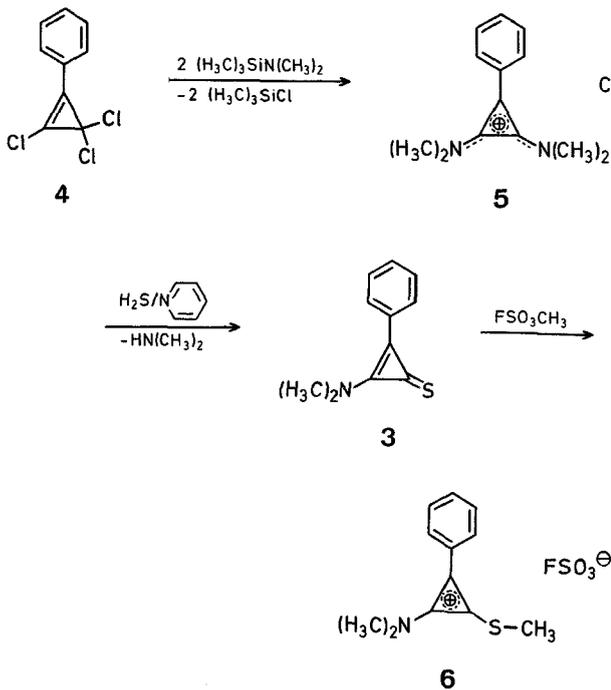
stimmung mit MO-Berechnungen auch phenylsubstituierte Oxokohlenstoffe z. B. **2** gut resonanzstabilisierte  $\pi$ -Systeme darstellen<sup>3</sup>, war es naheliegend, das Schwefelanalogen von **2** zu synthetisieren, um zu untersuchen, ob es vergleichbare Eigenschaften besitzt.



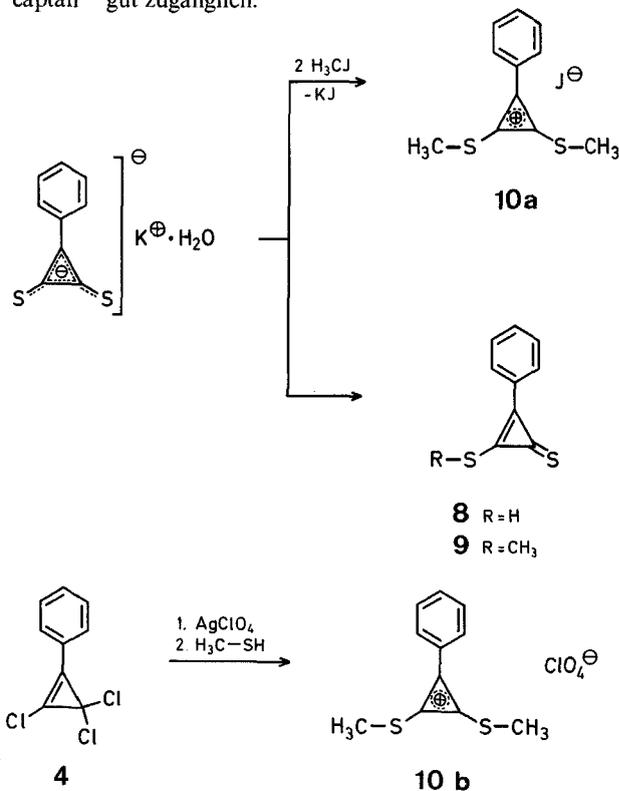
Wie wir fanden, lassen sich Dimethylaminfunktionen in Quadrat- und Krokonsäureamiden bzw. -thioamiden<sup>4,5</sup> im Zuge einer Sulphydrolyse glatt durch Hydrogensulfid verdrängen unter Bildung entsprechender Thioxokohlenstoffe. Demzufolge sollte das bisher unbekannte Dimethylamino-phenylcyclopropenthion (**3**) als Edukt zur Synthese des Schwe-



felanalogons von **2** besonders geeignet sein. Verbindung **3** läßt sich auf dem im Formelschema skizzierten Weg **4**→**5**→**3** glatt herstellen. Dazu wird leicht zugängliches Phenyl-trichlorocyclopropen (**4**)<sup>6</sup> mit *N,N*-Dimethyl-trimethylsilylamin<sup>7</sup> in das farblose, kristallwasserhaltige Bis-dimethylaminophenylcyclopropenyliumchlorid (**5**) übergeführt<sup>11</sup>. Die Sulphydrolyse von **5** in Pyridin führt in guter Ausbeute zu **3**, das durch „Magic Methyl“ (FSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>8</sup> am Schwefel alkyliert wird zum resonanzstabilisierten Cyaninsalz **6**.



Mit in äthanolischer Lösung frisch vorbereitetem Kaliumhydrogensulfid läßt sich die Dimethylamin-Funktion in **3** nucleophil verdrängen unter Bildung von **7**, des gewünschten phenylsubstituierten Thioxokohlenstoffs der Dreiecksäure. Als Kaliumsalz kristallisiert **7** mit einem Molekül Kristallwasser in Form eines gelben Pulvers, das nicht sehr beständig ist und sich sowohl in Substanz als auch in Lösung (z. B. in Acetonitril) langsam zersetzt, so daß keine befriedigende Elementaranalyse erhältlich ist. Gleichermäßen instabil ist auch die konjugate Säure **8**, die man aus einer wäßrigen Lösung von **7** durch Zugabe von verdünnter Salzsäure ausfällen kann, und der Thiol-thion-ester **9**, der in Form roter Kristalle erhältlich ist, wenn man **7** in Acetonitril mit äquimolaren Mengen Methyljodid umsetzt<sup>9</sup>. Zum chemischen Strukturbeweis wurde **7** in Acetonitril bei Raumtemperatur mit Methyljodid an beiden Schwefelatomen zu **10a** alkyliert, das mit Silberperchlorat in das sehr stabile, farblose **10b** übergeführt wurde. Verbindung **10b** ist auch aus **4** mit Silberperchlorat und überschüssigem Methylmercaptan<sup>10</sup> gut zugänglich.



**1,2-Bis-dimethylamino-3-phenyl-cyclopropenylium-chlorid (5):**

Phenyltrichlorocyclopropen (**4**; 4.8 g, 21.9 mmol) werden in wasserfreiem Dichloromethan (50 ml) gelöst und bei 0° unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit tropfenweise mit einer Lösung von *N,N*-Dimethyl-trimethylsilylamin (5.2 g, 44 mmol) in Dichloromethan (50 ml) versetzt. Nach halbstündigem Rühren wird am Rotavapor zur Hälfte eingeeengt und durch Zugabe von Äther (200 ml) **5** ausgefällt. Der kristalline, farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Wasser umkristallisiert; Ausbeute: 4.3 g (69%); F: 260° (Zers.)

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>·2.75 H<sub>2</sub>O ber. C 54.54 H 7.92 N 9.79 (286.3) gef. 54.50 7.70 9.86

I.R. (KBr):  $\nu_{max}$  = 3460, 3410, 1940, 1912, 1617, 1520, 1432, 1419, 1411, 1220, 780, 755 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-N.M.R. (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.22 u. 3.44, (2s, 6H, N-CH<sub>3</sub>), 3.33 (s, 5.5H, H<sub>2</sub>O), 7.48-7.90 ppm (m, 5H, Phenyl).

**1-Dimethylamino-2-phenyl-cyclopropenthion (3):**

In Pyridin (50 ml) leitet man bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein und tropft anschließend bei 0° eine Lösung von **5** (8 g,

27.9 mmol) in Methanol/Dichloromethan (60 ml, 1:1) hinzu. Unter Einleiten von Schwefelwasserstoff rührt man 0.5 h bei 0° und versetzt dann mit kalter 40%iger Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion. Man verdünnt mit Eis/Wasser (200 ml), trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit Dichloromethan (30 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser säurefrei gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotavapor erhält man ein braungelbes Rohprodukt, das nach Umkristallisation aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle in gelblichen Kristallen anfällt vom Schmelzpunkt 136°; Ausbeute: 4.4 g (83%).

$C_{11}H_{11}NS$  ber. C 69.80 H 5.86 N 7.40 S 16.94  
(189.3) gef. 69.27 5.82 7.29 16.69

M.S.:  $m/e = 189 (M^+)$ .

I.R. (KBr):  $\nu_{max} = 1845, 1577, 1522, 1481, 1450, 1357, 1229, 762 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1H$ -N.M.R. ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.40$  u.  $3.42$  (2s, 6H, N—CH<sub>3</sub>), 7.35–7.58 (m, 3H, Phenyl) 7.67–7.90 ppm (m, 2H, Phenyl).

#### 1-Dimethylamino-2-methylthio-3-phenyl-cyclopropenylum-fluorsulfat (6)

Eine Lösung von **3** (0.6 g, 3.2 mmol) in wasserfreiem Chloroform (30 ml) wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit Fluorsulfonsäure-methylester (0.4 g, 3.2 mmol) versetzt. Die nach 10 min ausgefallenen, farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit Chloroform, anschließend mit Äther gewaschen und durch Umfällen aus Aceton durch Zusatz von Äther gereinigt. Ausbeute: 0.91 g (95%); F: 196° (Zers.)

$C_{12}H_{14}FNO_3S_2$  ber. C 47.51 H 4.65 N 4.62  
(303.4) gef. 47.60 4.69 4.46

I.R. (KBr):  $\nu_{max} = 1886, 1595, 1552, 1421, 1332, 1288, 768 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1H$ -N.M.R. ( $CD_3NO_2$ ):  $\delta = 3.12$  (s, 3H, S—CH<sub>3</sub>), 3.51 u. 3.67 (2s, 6H, N—CH<sub>3</sub>) 7.56–8.06 ppm (m, 5H, Phenyl).

#### Kalium-2-phenyl-3-thioxocyclopropen-1-thiolat (7):

Man löst Kalium (0.5 g, 12.8 mmol) in wasserfreiem Äthanol (50 ml) und sättigt mit trockenem Schwefelwasserstoff. Hierzu tropft man unter Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Lösung von **3** (1.05 g, 5.5 mmol) in Dichloromethan (15 ml) und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Kaliumhydrogensulfid durch Ätherzusatz ausgefällt, anschließend vom Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird bei Temperaturen unter 20° am Rotavapor vorsichtig eingeengt. Man erhält orangefarbene Nadeln, die sich bei Umkristallisationsversuchen zersetzen; Ausbeute: 1.1 g (81%); F: 195° (Zers.).

U.V. (Äthanol)  $\lambda_{max} = 336, 275, 239 \text{ nm}$ .

I.R. (KBr):  $\nu_{max} = 3440, 3180, 1742, 1654, 1597, 1578, 1304, 1270, 763, 748 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1H$ -N.M.R. (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 3.33$  (s, 2H, H<sub>2</sub>O), 7.43–7.66 (m, 3H, Phenyl), 7.69–7.91 ppm (m, 2H, Phenyl).

#### 1,2-Bis-methylthio-3-phenyl-cyclopropenylum-jodid (10a):

Zu einer Lösung von **7** (0.4 g, 1.7 mmol) in Acetonitril (8 ml) gibt man tropfenweise Methyljodid (~0.5 ml) im Überschuß, läßt 3 min reagieren und filtriert vom ausgefallenen Kaliumjodid ab. Nach 2 h Stehen bei Raumtemperatur wird das Filtrat am Rotavapor eingeengt und die erhaltenen farblosen Kristalle werden aus wenig Acetonitril umkristallisiert; Ausbeute: 0.5 g (88%); F: 146° (Zers.)

$C_{11}H_{11}JS_2$  ber. C 39.53 H 3.32 S 19.19  
(334.2) gef. 39.49 3.31 19.20

I.R. (KBr):  $\nu_{max} = 1595, 1449, 1345, 1302, 1255, 769 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1H$ -N.M.R. ( $CD_3NO_2$ ):  $\delta = 3.22$  (s, 6H, S—CH<sub>3</sub>), 7.56–8.22 ppm (m, 5H, Phenyl).

#### 1,2-Bis-methylthio-3-phenyl-cyclopropenylum-perchlorat (10b):

Methode A: Aus **10a**: Eine Lösung von **10a** (40 mg, 0.12 mmol) in Acetonitril (1 ml) wird mit überschüssigem Silberperchlorat (0.5 g) versetzt, bis die Silberjodidfällung vollständig ist. Die filtrierte Lösung wird eingeengt, der kristalline Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert; Ausbeute: 25 mg (68%); F: 156°.

Methode B: Aus **4**: Eine Lösung von Silberperchlorat (1.4 g, 6.8 mmol) in Acetonitril (15 ml) wird bei 0° tropfenweise mit einer Lösung von **4** (1.5 g, 6.8 mmol) in Acetonitril (15 ml) versetzt. Nach 15 min. tropft man eine Lösung von Methylmercaptan (1.5 g, 32 mmol), gelöst in Acetonitril (20 ml), hinzu und rührt das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemperatur. Ausgefallenes Silberchlorid wird abfiltriert, das Filtrat am Rotavapor eingeengt, der kristalline Rückstand mit Chloroform (3 ml) gewaschen und aus wenig Acetonitril umkristallisiert; Ausbeute: 1.3 g (62%).

$C_{11}H_{11}ClO_4S_2$  ber. C 43.07 H 3.61  
(306.8) gef. 43.02 3.68

I.R. (KBr):  $\nu_{max} = 1780, 1591, 1450, 1427, 1336, 1319, 1250, 1095, 769 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1H$ -N.M.R. ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 3.09$  (s, 6H, S—CH<sub>3</sub>), 7.67–8.10 ppm (m, 5H, Phenyl).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, den Farbwerken Hoechst AG und der Bayer AG für Chemikalienspenden, der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung eines T60 A-Kernresonanzspektrometers.

Eingang: 24. Juni 1976

<sup>1</sup> 18. Mitteilung über Polycarbonyl-Verbindungen; 17. Mitteilung G. Seitz, G. Arndt, *Synthesis* **1976**, 445.

<sup>2</sup> R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel, G. Seitz, *Chem. Ber.* **109**, 2208 (1976) und dort zitiertes Schrifttum.

<sup>3</sup> E. Patton, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8703 (1973) und dort zitiertes Schrifttum.

<sup>4</sup> Vgl. <sup>2</sup> und dort zitiertes Schrifttum sowie G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel, R. Matusch, *Chem.-Ztg.* **99**, 90 (1975).

<sup>5</sup> G. Seitz, K. Mann, R. Matusch, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **308**, 792 (1975).

<sup>6</sup> J. S. Chickos, E. Patton, R. West, *J. Org. Chem.* **39**, 1647 (1974) und dort zitiertes Schrifttum.

<sup>7</sup> Anwendung des Reaktionsprinzips: R. Weiss, K. Schloter, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3491.

<sup>8</sup> R. W. Alder, *Chem. Ind. (London)* **1973**, 983.

<sup>9</sup> G. Seitz, G. Arndt, unveröffentlicht.

<sup>10</sup> Vgl. Z. Yoshida, *Topics in Current Chemistry* **40**, 48 (1973). Z. Yoshida, S. Miki, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4731. R. Gompper, U. Jersak, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3409.

<sup>11</sup> Anmerkung bei der Korrektur (26. 8. 1976): **5** wurde inzwischen unabhängig von uns auf gleichem Weg auch von M. T. Wu, D. Taub, A. A. Patchett, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2405 hergestellt.