

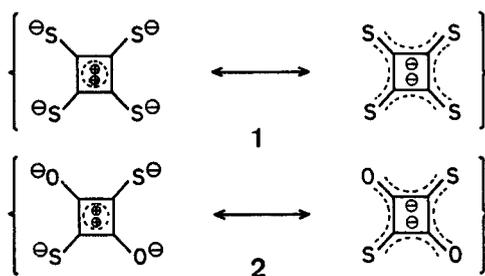
# COMMUNICATIONS

## Synthese und Reaktivität des Anions 2-Oxo-4-phenyl-3-thioxocyclobuten-1-thiolat<sup>1</sup>

G. H. R. SEITZ\*, G. ARNDT

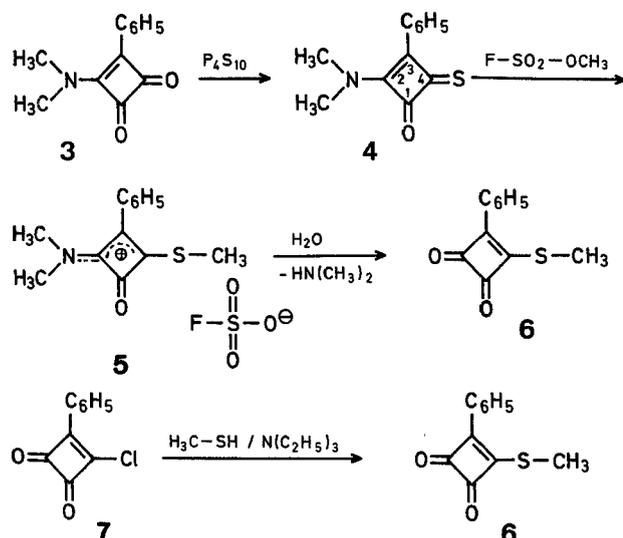
Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule,  
Bischofsholer Damm 15, D-3000 Hannover

Quadratsäure-1,2- und -1,3-diamide lassen sich nach unterschiedlichen Verfahren sehr glatt in entsprechende Monothio- oder Dithiodiamide überführen<sup>2,3</sup>. Im Zuge einer Sulfhydrolyse können die Amin-Funktionen dieser Spezies leicht vom stark nucleophilen Hydrogensulfid verdrängt werden. Dabei resultieren je nach Edukt neuartige Thioxokohlenstoffe (1) oder gemischte Oxo-thioxokohlenstoffe wie z. B. 2<sup>4,5,6</sup>, die analog den Oxo-<sup>7</sup> und Iminokohlenstoffen<sup>8</sup> delokalisierte  $\pi$ -Systeme darstellen<sup>5,6</sup>.



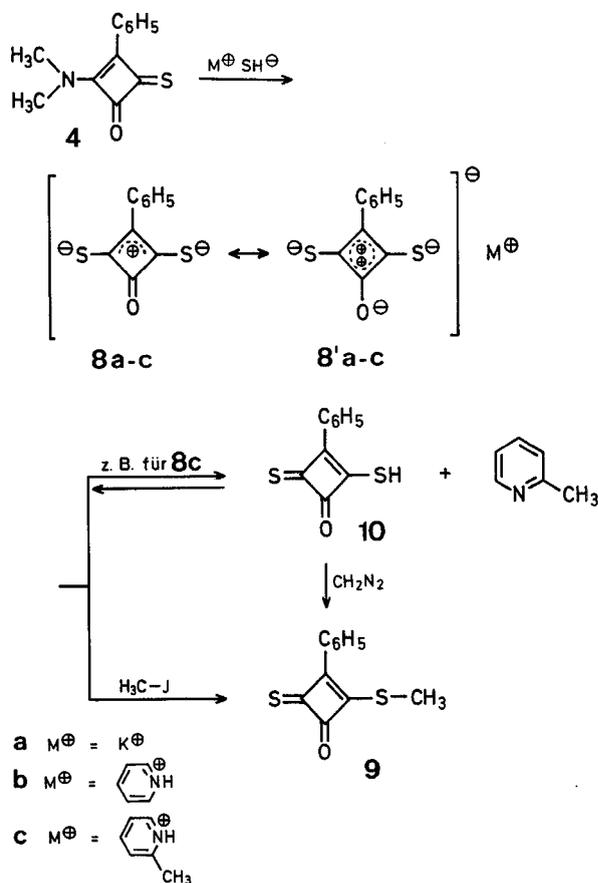
Im Rahmen dieser Untersuchungen interessierte auch das Reaktionsverhalten des aus dem vinylogenen Säureamid 3<sup>9</sup> nach der Phosphor(V)-sulfid-Methode<sup>10</sup> gut zugänglichen 2-Dimethylamino-3-phenyl-4-thioxo-2-cyclobutenons (4).

Ein zwingender Konstitutionsbeweis für 4, bei dem nach Einwirkung von Phosphor(V)-sulfid die Position des O/S-Austausches nicht a priori feststeht, läßt sich auf chemischem Weg führen. Verbindung 4 reagiert nämlich mit „Magic Methyl“ (FSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>12</sup> zum Cyaninsalz 5, das durch Hydrolyse in 4-Methylthio-3-phenylcyclobutendion (6) übergeht;



Verbindung 6 wurde auf anderem Weg<sup>11</sup> schon synthetisiert und ist aus 4-Chloro-3-phenylcyclobutendion (7) und Methylmercaptan unter Verwendung von Triäthylamin als Hilfsbase ebenfalls gut zugänglich. Damit ist die Position des Schwefels in 4 eindeutig festgelegt.

Durch Sulfhydrolyse von 4 mit frisch bereitetem Natrium- bzw. Kalium-hydrogensulfid<sup>4</sup> oder mit einer gesättigten Lösung von Schwefelwasserstoff<sup>11</sup> in Pyridin bzw. Picolin erfolgt glatt nucleophile Verdrängung der Dimethylamino-Gruppe unter Bildung der resonanz-stabilisierten, tiefgelben Salze 8a-c.



Als kennzeichnend für den Grundzustand der Anionen 8 $\leftrightarrow$ 8' betrachten wir nicht Grenzstruktur 8'<sup>14</sup>, weil für alle Salze im I.R.-Spektrum (KBr) zwei intensive Banden um 1740 bzw. 1720 cm<sup>-1</sup> (eine Bande ist z. T. nur als Schulter sichtbar) registriert werden, die C=O-Schwingungen zuzuordnen sind im Sinne von Grenzstruktur 8. Ihre intensive gelbe Farbe verdanken die Verbindungen 8 einer starken Absorption im Bereich um 400 nm mit Maximum bei 380 nm in den Elektronen-Spektren.

Elektrophile Reagenzien greifen 8 erwartungsgemäß am Schwefel an. So entsteht mit Methyljodid der intensiv rotgefärbte vinyloge Thion-thiolester 9, während die zu 8 konjugierte Säure 10 durch Ansäuern wässriger Lösungen von 8 bisher nicht analysenrein erhalten werden konnte. In einer alkoholi-

schen Lösung beispielsweise von **8c** muß **10** jedoch in geringer Menge im Gleichgewicht mit der konjugaten Base vorliegen. Behandelt man eine derartige Lösung nämlich mit äquimolaren Mengen ätherischer Diazomethan-Lösung, so gewinnt man **9** in sehr guten Ausbeuten. Aus **8a** entsteht unter gleichen Reaktionsbedingungen **9** nicht.

#### 2-Dimethylamino-3-phenyl-4-thioxo-2-cyclobutenon (4):

2-Dimethylamino-3-phenylcyclobutendion (**3**; 1.0 g, 4.97 mmol) wird mit Phosphor(V)-sulfid (1 g, 2.23 mmol) in wasserfreiem Dichloromethan (20 ml) 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat mit Wasser (30 ml) ausgeschüttelt, die wäßrige Phase mit Dichloromethan (2 × 10 ml) extrahiert; die organischen Phasen werden gesammelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotavapor erhält man gelbe Kristalle, die aus Methanol umkristallisiert werden können; Ausbeute: 0.7 g (65%); F: 148°.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NOS ber. C 66.33 H 5.10 N 6.45 S 14.76  
(217.3) gef. 66.32 5.02 6.37 14.94

M.S.:  $m/e = 217$  (M<sup>+</sup>).

I.R. (KBr):  $\nu_{\max} = 1785, 1768, 1686, 1628, 1602, 1578, 1513 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.15$  (s, 3H, N—CH<sub>3</sub>), 3.50 (s, 3H, N—CH<sub>3</sub>), 7.33–7.57 (m, 3H, Phenyl-H), 7.60–7.87 ppm (m, 2H, Phenyl-H).

#### 2-Dimethylamino-4-methylthio-1-oxo-3-phenylcyclobutenylium-fluorsulfat (5):

Eine Lösung von **4** (0.5 g, 2.3 mmol) in wasserfreiem Chloroform (15 ml) wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit Methylfluorsulfat (0.27 g, 2.3 mmol) versetzt. Die nach kurzer Zeit aus der gelben Lösung ausfallenden farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Chloroform gewaschen und durch Umfällen aus Aceton durch Zusatz von Äther gereinigt; Ausbeute: 0.63 g (88%); F: 155° (Zers.).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> ber. C 47.12 H 4.26 N 4.23  
(331.4) gef. 46.94 4.26 4.18

I.R. (KBr):  $\nu_{\max} = 1795, 1710, 1600, 1520 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta = 3.08$  (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.53 (s, 3H, N—CH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3H, N—CH<sub>3</sub>), 7.67 ppm (s, 5H, Phenyl-H).

#### Hydrolyse von 5:

Verbindung **5** (100 mg, 0.3 mmol) wird in Wasser (5 ml) gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur ~45 min gerührt, bis die nach kurzer Zeit einsetzende Abscheidung gelblicher Kristalle beendet ist. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, anschließend mit wenig Äthanol und kristallisiert aus Äthanol um; Ausbeute: 50 mg (81%) gelbe Kristalle, die sich in allen physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften als identisch erweisen mit dem schon synthetisierten 4-Methylthio-3-phenylcyclobutendion (**6**)<sup>11</sup>.

#### 4-Methylthio-3-phenylcyclobutendion (6):

Man löst 4-Chloro-3-phenylcyclobutendion (**7**; 400 mg, 2.05 mmol) in wasserfreiem Dimethylformamid und versetzt tropfenweise mit einer Lösung von Triäthylamin (0.21 g, 2.05 mmol) und Methylmercaptan (0.3 g) in wasserfreiem Dimethylformamid (5 ml). Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird vom Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt und das Filtrat mit Wasser (70 ml) versetzt. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle werden abgesaugt und wie oben beschrieben behandelt; Ausbeute: 0.3 g (70%).

#### Kalium-2-oxo-4-phenyl-3-thioxocyclobuten-1-thiolat (8a):

Eine Suspension von frisch bereitetem Kaliumhydrogensulfid (0.5 g, 6.9 mmol) in wasserfreiem Äthanol (40 ml) wird nach Zusatz von Verbindung **4** (0.5 g, 2.3 mmol) 30 min unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat am Rotavapor eingengt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei nicht umgesetztes **4** ungelöst bleibt. Man filtriert und erhält nach Einengen des wäßrigen Filtrates im Vakuum gelbe Nadeln, die durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt werden können und bei 250° noch nicht schmelzen; Ausbeute: 0.38 g (67%).

KC<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Monohydrat) ber. C 45.77 H 2.69  
(262.4) gef. 45.96 2.76

I.R. (KBr):  $\nu_{\max} = 1728, 1713$  (Sch), 1595, 1511, 1452  $\text{cm}^{-1}$ .

U.V. (Äthanol):  $\lambda_{\max} = 372$  (log  $\epsilon = 4.58$ ), 254 (4.12), 240 (4.13), 202 (4.35) nm.

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 7.31$ –7.57 (m, 3H, Phenyl-H), 8.61–8.94 ppm (m, 2H, Phenyl-H).

#### Pyridinium- bzw. 2-Methylpyridinium-2-oxo-4-phenyl-3-thioxocyclobuten-1-thiolat (8b bzw. 8c):

Wasserfreies Pyridin bzw. 2-Methylpyridin (15 ml) wird bei 0° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Während weiter Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, läßt man eine Lösung von **4** (0.5 g, 2.3 mmol) in Pyridin bzw. 2-Methylpyridin (5 ml) zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0° gerührt, dann mit 40%iger Schwefelsäure versetzt bis zur neutralen Reaktion. Die dabei ausfallenden gelbroten Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser und Äther (je 2 ml) gewaschen und zweimal aus Äthanol umkristallisiert.

Thiolat **8b**; Ausbeute: 0.4 g (61%); F: 115° (Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NOS<sub>2</sub> ber. C 63.13 H 3.88 N 4.91  
(285.4) gef. 63.08 3.90 4.85

I.R. (KBr):  $\nu_{\max} = 1738, 1720, 1640, 1612, 1599, 1573, 1540, 1513 \text{ cm}^{-1}$ .

U.V. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max} = 374$  (log  $\epsilon = 4.50$ ), 256 (4.25), 251 (4.25) nm.

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.35$ –7.58 (m, 3H, Phenyl-H), 7.63–9.22 (m, 7H, Phenyl-H, Pyridyl-H, NH).

Thiolat **8c**; Ausbeute: 0.45 g (65%); F: 117° (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NOS<sub>2</sub> ber. C 64.18 H 4.38 N 4.68  
(299.4) gef. 63.80 4.41 4.53

I.R. (KBr):  $\nu_{\max} = 1760, 1730, 1640, 1630, 1575, 1546, 1518 \text{ cm}^{-1}$ .

U.V. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max} = 376$  (log  $\epsilon = 4.57$ ) 260 (4.30) nm.

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.00$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.38–8.48 (m, 7H), 8.93–9.18 (m, 3H).

#### 4-Methylthio-3-phenyl-2-thioxo-3-cyclobutenon (9):

Aus **8a**: Verbindung **8a** (100 mg, 0.41 mmol) wird in wasserfreiem Äthanol (5 ml) gelöst und nach Zugabe von überschüssigem Methyljodid (0.5 ml) 10 min unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Äther (15 ml) zugesetzt, vom ausgefallenen Natriumjodid abfiltriert und das Filtrat am Rotavapor eingengt. Der Rückstand wird in wasserfreiem Chloroform aufgenommen, die Lösung filtriert und erneut eingengt. Der kristalline Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert; Ausbeute: 40 mg (42%); rote Nadeln, F: 139° (Zers.).

Aus **8c**: Verbindung **8c** (100 mg, 0.33 mmol) wird in wasserfreiem Methanol (5 ml) gelöst und unter Rühren mit einer äquimolaren Menge ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert; Ausbeute: 50 mg (68%).

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>OS<sub>2</sub> ber. C 59.97 H 3.66  
(220.3) gef. 59.67 3.68

M.S.:  $m/e = 220$  (M<sup>+</sup>).

I.R. (KBr):  $\nu_{\max} = 1770$  (C=O), 1607, 1533  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.08$  (s, S—CH<sub>3</sub>), 7.43–7.67 (m, 3H, Phenyl-H), 8.16–8.40 ppm (m, 2H, Phenyl-H).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, den Chemischen Werken Hüls, der Hoechst AG und der Bayer AG für Chemikalienspenden, der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung eines T60-A-Kernresonanz-Spektrometers.

Eingang: 21. Januar 1976

<sup>1</sup> 17. Mitteilung über Polycarbonyl-Verbindungen; 16. Mitteilung s. Lit. 5.

<sup>2</sup> G. Seitz, H. Morck, K. Mann, R. Schmiedel, *Chemiker-Ztg.* **98**, 459 (1975), und dort zitiertes Schrifttum.

- <sup>3</sup> G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel, *Chemiker-Ztg.* **99**, 332 (1975).
- <sup>4</sup> G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel, R. Matusch, *Chemiker-Ztg.* **99**, 90 (1975).
- <sup>5</sup> R. Allmann, T. Debaerdemacker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel, G. Seitz, *Chem. Ber.* **109**, im Druck (1976), und dort zitiertes Schrifttum.
- <sup>6</sup> Vgl. auch:  
D. Coucouvanis, F. Hollander, R. West, D. Eggerding, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3006 (1974).  
A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsek, W. Schuckmann, *Angew. Chem.* **87**, 879 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 823 (1975).
- <sup>7</sup> Neuere Zusammenfassung: R. West, J. Niu, in: J. Zabicky, *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Vol. 2, Interscience Publishers, New York · London, 1970, S. 241.
- <sup>8</sup> S. Hünig, H. Pütter, *Angew. Chem.* **84**, 481 (1972); **85**, 143 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 433 (1972); **12**, 149 (1973).
- <sup>9</sup> J. E. Thorpe, *J. Chem. Soc. [B]* **1968**, 435.
- <sup>10</sup> Vgl. z. B. J. W. Scheeren, R. H. J. Ooms, R. J. F. Nivard, *Synthesis* **1973**, 149, und dort zitiertes Schrifttum.
- <sup>11</sup> H. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsek, H. Dietschmann, *Angew. Chem.* **84**, 110 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 997 (1972).
- <sup>12</sup> R. W. Alder, *Chem. Ind. (London)* **1973**, 983.
- <sup>13</sup> Anwendung des Reaktionsprinzips: G. Seitz, H. Morck, *Chimia* **26**, 368 (1972).
- <sup>14</sup> Vgl. Lit. 6; vgl. dagegen: E. W. Neuse, B. R. Green, *J. Org. Chem.* **39**, 3881 (1974); *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3987 (1975), und dort zitiertes Schrifttum.