

Thion- und Dithioester, 44. Mitt.<sup>1)</sup>

## Zur Reaktion von Tetrathiomalonestern mit Aminen, Hydrazinen und Oxidationsmitteln

Ali Afrashteh und Klaus Hartke<sup>2)</sup>Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 2. Mai 1988

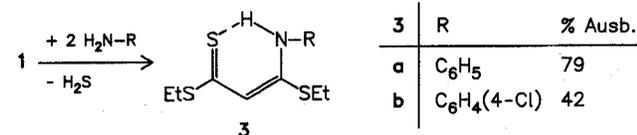
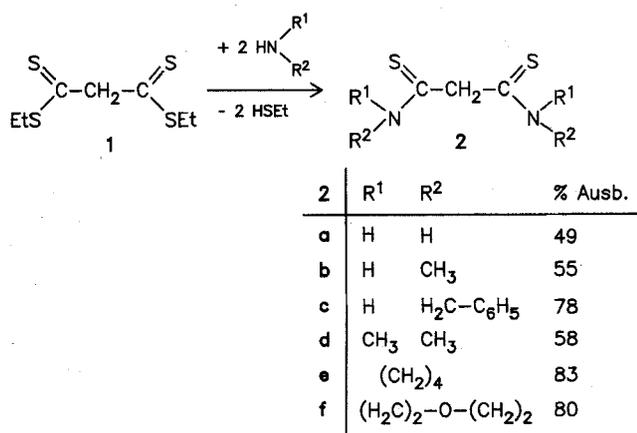
Tetrathiomalonsäure-diethylester (**1**) bildet mit primären und sekundären aliphatischen Aminen die Malonsäuredithioamide **2**, mit primären aromatischen Aminen die  $\beta$ -Amino-dithioacrylester **3**. Methyl- und Phenylhydrazin cyclisieren mit **1** zu den Pyrazolen **4** und **5**. Die Oxidation von **1** liefert die 1,2-Dithioliumsalze **8**, die mit CH-aciden Thionessigestern **9** zu den 1,6,6a $\lambda^4$ -Trithiapentalenen **10** kondensieren.

Thiono and Dithio Esters, 44<sup>1)</sup>. – Reaction of Tetrathiomalonic Esters with Amines, Hydrazines and Oxidizing Agents

The reaction of diethyl tetrathiomalonate (**1**) with primary and secondary aliphatic amines leads to the formation of the malonic acid dithioamides **2**; with primary aromatic amines the  $\beta$ -amino dithioacrylates **3** were isolated. Cyclisation of **1** with methyl and phenyl hydrazine gives rise to the pyrazoles **4** and **5**. Oxidation of **1** leads to the formation of the 1,2-dithiolium salts **8**, which condense with the CH-acidic thionoacetates **9** to yield the 1,6,6a $\lambda^4$ -trithiapentalenes **10**.

Dithioester reagieren mit primären und sekundären aliphatischen Aminen bereits bei Raumtemp. unter Eliminierung von Mercaptan zu Thioamiden<sup>2)</sup>. Bei Thionestern läuft die entspr. Umsetzung nicht immer so eindeutig ab<sup>3)</sup>. In Abhängigkeit von der Struktur des Thionesters kann auch H<sub>2</sub>S eliminiert werden unter Bildung von Imidoestern. Als Beispiel für diesen Weg sei auf die Reaktion der Dithionmalonester mit Aminen verwiesen<sup>4)</sup>. Dort konnten wir zeigen, daß primäre und sekundäre aliphatische Amine mit Dithionmalonester in der Regel H<sub>2</sub>S abspalten. Dithiomalondiamide ließen sich nur unter speziellen Bedingungen mit sekundären aliphatischen Aminen erhalten und zwar unter Einsatz des betreffenden Amins als Lösungsmittel.

Dieses abweichende Reaktionsverhalten zeigen die Tetrathiomalonester nicht. Unabhängig von den Bedingungen und der Struktur des Amins liefern alle primären und sekundären aliphatischen Amine mit **1** stets die Dithiomalondiamide **2**. Diese entstehen nur in mittleren Ausbeuten, da **1** von dem

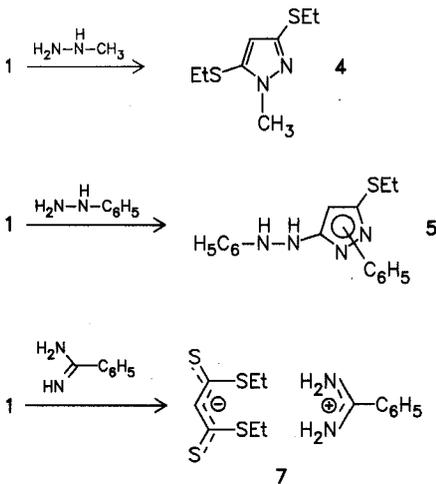


Amin zunächst deprotoniert wird und das dabei gebildete hochreaktive Anion des Tetrathiomalonesters zu zahlreichen Nebenprodukten führt.

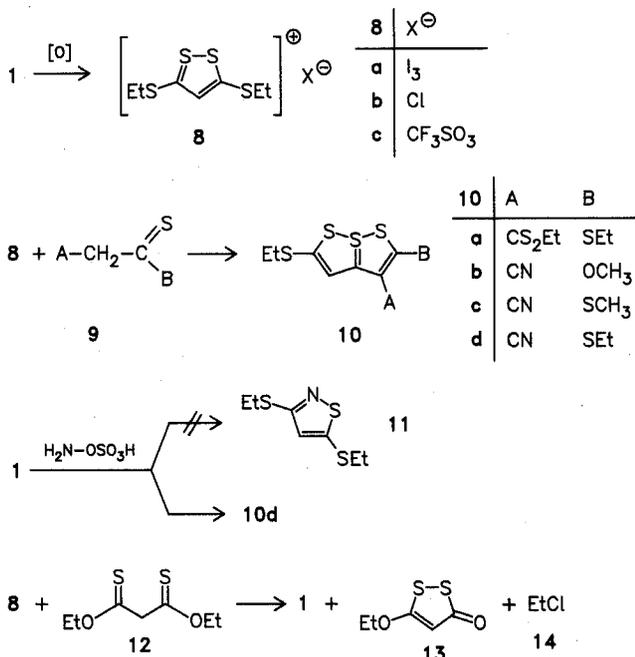
Primäre aromatische Amine bilden mit **1** keine Dithioamide sondern  $\beta$ -Amino-dithioacrylester **3** unter Abspaltung von H<sub>2</sub>S. Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich durch Säurezusatz erhöhen. Die *E*-Konfiguration wird durch eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke begünstigt. Ein Produkt analoger Struktur erhielten wir aus dem Dithionmalonsäure-diethylester und Anilin, allerdings unter drastischeren Reaktionsbedingungen<sup>4)</sup>.

Dithionmalonester bilden mit Hydrazinen Pyrazole und mit Amidinen Pyrimidine<sup>4)</sup>. Ähnliche Produkte erwarteten wir von dem Tetrathiomalonester. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß **1** von den genannten Stickstoffbasen vielfach nur zersetzt wird. Dies ist beispielsweise bei der Umsetzung von **1** mit unsubstituiertem Hydrazin der Fall, während mit Methylhydrazin unter H<sub>2</sub>S-Eliminierung das Pyrazol **4** gebildet wird. Bei Phenylhydrazin reagieren zwei Molekeln mit einer Molekel **1** unter Abspaltung von H<sub>2</sub>S und Mercaptan. Das entstandene Pyrazol **5** ist entweder das 3-Ethylthio-1-phenyl-5-(*N'*-phenylhydrazino)-pyrazol oder das isomere 5-Ethylthio-1-phenyl-3-(*N'*-phenylhydrazino)-pyrazol, je nachdem ob beide Phenylhydrazin-Molekeln mit demselben C-Atom des Tetrathiomalonesters oder mit C-1 und C-3 reagiert haben. Eine Entscheidung hierüber wurde nicht getroffen.

Tetrathiomalonester **1** wird von Amidinen in der Regel völlig zersetzt. Bei Raumtemp. isolierten wir mit Benzamidin in Dichlormethan ein gelbes Produkt als Zwischenstufe, dem nach analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur des Salzes **7** zukommt. Auch dies cyclisiert nicht zum Pyrimidin sondern zersetzt sich beim Erwärmen. Die im Anion von **7** angenommene *trans*, *s-cis*-Konfiguration ist unbewiesen.



Von Oxidationsmitteln wie Iod, *tert.*-Butylhypochlorit, Ethylnitrit, Dimethylsulfoxid, Trifluormethansulfonsäureanhydrid u. a. wird **1** in die stabilen 1,2-Dithioliumsalze **8** übergeführt. Diese Umsetzung läuft problemslos und in hohen Ausbeuten. Sie ist charakteristisch für alle 1,3-Dithiocarbonylverbindungen<sup>5, 6</sup>. Mit CH-aciden Derivaten der Thionessigsäure **9** kondensieren die 1,2-Dithioliumsalze **8** unter Eliminierung von Ethylmercaptan zu den 1,6,6a $\lambda^4$ -Trithiapentalenen **10**, denen auf Grund ihres 10 $\pi$ -Elektronensystems aromatischer Charakter zugesprochen wird<sup>7</sup>. Das auf diesem Wege erhaltene **10a** entsteht außerdem als unvermeidliches Nebenprodukt bei der Synthese des Tetrathiomalonesters **1** sowie bei dessen Aufbewahrung. Unter alkalischer Katalyse führt die Kondensation **8** + **9**  $\rightarrow$  **10** zu vollständiger Zersetzung; bewährt hat sich dagegen Eisessig als Lösungsmittel mit geringen Mengen Pyridin.



Der zur Synthese von **10c** benötigte Dithiocyanessigsäure-methylester ist instabil; er wurde als Lithiumsalz aus Acetonitril und Trithiokohlensäuremethylester in situ hergestellt

und unmittelbar mit **8** umgesetzt. **10d** wurde völlig unerwartet aus **1** und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure anstelle des Isothiazols **11** erhalten. Über den Bildungsweg von **10d** liegen keine experimentellen Anhaltspunkte vor. Vermutlich sind aber das 1,2-Dithioliumsalz **8** und der Dithiocyanessigsäure-ethylester **9d** Zwischenstufen.

Die Darstellung des 1,6,6a $\lambda^4$ -Trithiapentalens **10e** (A = CSOEt, B = OEt) aus **8** und Dithionmalonsäure-diethylester (**12**) gelingt nicht. Vielmehr tauschen **8** und **12** nur ihre Oxidationsstufen aus. Das aus **12** gebildete Dithioliumsalz ist instabil und zerfällt unter Alkylierung seines Anions in das 5-Ethoxy-1,2-dithiol-3-on (**13**) und Ethylchlorid (**14**)<sup>6</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Allgemeines, vgl. Lit.<sup>4</sup>.

### Malonsäuredithioamid (**2a**)

In eine Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **1** in 30 ml Dichlormethan wird bei  $-5^\circ\text{C}$  während 1 h langsam Ammoniak eingeleitet. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird der ausgefallene leicht gelbliche Feststoff filtriert und aus Ethanol umkristallisiert: 0.3 g (49 %) gelbliche Kristalle, die sich ab  $190^\circ\text{C}$  unter Braunfärbung zersetzen (Lit.<sup>8</sup>)  $212^\circ\text{C}$ . - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (134.2) Ber. C 26.8 H 4.50 N 20.9 Gef. C 26.7 H 4.42 N 20.7. - IR (KBr): 3320; 3140; 1620; 1440; 985; 750; 610 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>] DMSO):  $\delta$  (ppm) = 7.56 (bs, 4H, NH<sub>2</sub>), 3.43 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>] DMSO):  $\delta$  (ppm) = 199.8 (C=S), 59.2 (CH<sub>2</sub>).

### N,N'-Dimethylmalonsäuredithioamid (**2b**)

Zu 1.0 g (4.5 mmol) **1** in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 0.85 g (9 mmol) einer 33proz. ethanolischen Lösung von Methylamin. Nach 3 d wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit wenig Ether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert: 0.40 g (55 %) farblose Nadeln vom Schmp.  $148-150^\circ\text{C}$ . - C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (162.3) Ber. C 37.0 H 6.21 N 17.3 S 39.5 Gef. C 37.3 H 6.30 N 17.0 S 39.1. - IR (KBr): 3180; 1550; 1460; 1380; 1200; 1100 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>] DMSO):  $\delta$  (ppm) = 10.13 (bs, 2H, NH), 3.92 (s, 2H, 2-H), 2.92 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

### N,N'-Dibenzylmalonsäuredithioamid (**2c**)

Zu 1.0 g (4.5 mmol) **1** in 40 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden unter Rühren bei  $-55^\circ\text{C}$  langsam 0.98 ml (9 mmol) Benzylamin getropft. Nach 1 h läßt man auf Raumtemp. erwärmen und dampft nach 24 h i. Vak. ein. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert: 1.1 g (78 %) farblose Kristalle vom Schmp.  $144^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>10</sup>)  $152^\circ\text{C}$ . - C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (314.2) Ber. C 64.9 H 5.77 N 8.9 S 20.4 Gef. C 65.1 H 5.71 N 9.0 S 20.2. - IR (KBr): 3180; 1520; 1420; 1150; 1060; 760; 750; 730; 700 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>] DMSO):  $\delta$  (ppm) = 10.63 (bs, 2H, NH), 7.30 (mc, 10 H, arom. H), 4.80 (d, 4H, NCH<sub>2</sub>), 4.06 (s, 2H, 2-H).

### N,N,N',N'-Tetramethylmalonsäuredithioamid (**2a**)

Zu 0.5 g (10 mmol) Dimethylamin in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  langsam 1.0 g (4.5 mmol) **1** in 5 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 1 h läßt man auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch etwa 1 h weiter, dampft i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um: 0.5 g (58 %) farblose Nadeln vom Schmp.  $105^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>4, 9</sup>);  $107^\circ\text{C}$  bzw.  $106-107^\circ\text{C}$ .

**Dithiomalonsäuredipyrrolidid (2e)**

Zu 1.0 g (4.5 mmol) **1** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei 0 °C unter Rühren 0.74 ml (9 mmol) Pyrrolidin getropft. Nach 4 h bei Raumtemp. wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 1.0 g (92 %) farblose Kristalle vom Schmp. 123–124 °C (Lit.<sup>9</sup>): 123–124 °C).

**Dithiomalonsäuredimorpholid (2f)**

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **1** und 0.78 g (9 mmol) Morpholin analog **2e**: 1.0 g (80 %) farblose Nadeln vom Schmp. 197 °C. –  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (274.4) Ber. C 48.2 H 6.61 N 10.2 S 23.4 Gef. C 48.3 H 6.45 N 10.1 S 23.3. – IR (KBr): 1475; 1430; 1275; 1225; 1110; 1030; 950; 890  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.50–4.20 (m, 8H,  $\text{H}_2\text{CO}$ ), 4.00 (s, 2H, 2-H), 3.89–3.64 (m, 8H,  $\text{H}_2\text{CN}$ ).

**(E)-3-Anilino-3-ethylthio-dithioacrylsäure-ethylester (3a)**

Zu einer Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **1** und 0.35 ml (4.5 mmol) Trifluoressigsäure in 30 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter Rühren bei Raumtemp. 0.82 ml (9 mmol) frisch destilliertes Anilin getropft. Nach 1 d wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit  $\text{CCl}_4$  chromatographiert: 1.0 g (79 %) gelbes Öl, das sich bei der Destillation zersetzt. –  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NS}_2$  (283.5) Ber. C 55.1 H 6.04 N 4.9 S 33.9 Gef. C 55.2 H 5.89 N 4.6 S 33.9. – IR (Film): 1550; 1465; 1290; 1269; 1220; 950  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 14.42 (bs, 1H, NH), 7.37 (s, 5H, arom. H), 6.29 (s, 1H, 2-H), 3.21 (q, 2H, 1-SCH<sub>2</sub>), 2.83 (q, 2H, 3-SCH<sub>2</sub>), 1.34 (t, 3H, 1-SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.31 (t, 3H, 3-SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 201.5 (C=S), 163.8 (C-3), 137.1 (C-1'), 128.9 (C-3'), 126.9 (C-4'), 125.5 (C-2'), 105.3 (C-2), 27.3 und 26.2 (SCH<sub>2</sub>), 13.7 und 13.2 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**(E)-3-(4-Chloranilino)-3-ethylthio-dithioacrylsäure-ethylester (3b)**

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **1**, 0.35 ml (4.5 mmol) Trifluoressigsäure und 1.15 g (9 mmol) 4-Chloranilin analog **3a**: 0.60 g (42 %) gelbe Nadeln vom Schmp. 72–74 °C (Ethanol). –  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClNS}_2$  (317.5) Ber. C 49.1 H 5.07 N 4.4 S 30.3 Cl 11.2 Gef. C 49.1 H 4.86 N 4.3 S 30.1 Cl 11.3. – IR (KBr): 1590; 1555; 1465; 1295; 1230; 1090; 950; 835  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.66 (bs, 1H, NH), 7.29 (s, 4H, arom. H), 6.26 (s, 1H, 2-H), 3.23 (q, 2H, 1-SCH<sub>2</sub>), 2.90 (q, 2H, 3-SCH<sub>2</sub>), 1.32 (2t, 6H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**3,5-Bis(ethylthio)-1-methyl-pyrazol (4)**

Bei 0 °C werden unter Argon zu einer gerührten Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **1** in 20 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  0.47 ml (9 mmol) Methylhydrazin in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 24 h bei Raumtemp. schüttelt man zweimal mit je 100 ml Wasser aus, dampft die getrocknete organ. Phase i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 0.40 g (44 %) analysenreines gelbes Öl, das sich bei der Destillation zersetzt. –  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$  (202.3) Ber. C 47.5 H 6.97 N 13.8 S 31.7 Gef. C 47.5 H 6.80 N 13.1 S 31.5. – IR (Film): 2965; 2930; 1465; 1360; 1265; 980  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.29 (s, 1H, 4-H), 3.89 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.89 und 2.80 (2q, 4H, 3- und 5-SCH<sub>2</sub>), 1.29 und 1.26 (2t, 6H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 144.3 (C-3), 135.0 (C-5), 113.0 (C-4), 36.6 (NCH<sub>3</sub>), 30.1 und 28.3 (3- und 5-SCH<sub>2</sub>), 14.9 und 14.6 (3- und 5-SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**3-Ethylthio-1-phenyl-5-(N'-phenylhydrazino)-pyrazol bzw.****5-Ethylthio-1-phenyl-3-(N'-phenylhydrazino)-pyrazol (5)**

Aus 1.0 g (4.5 mmol) **1** und 0.88 ml (9 mmol) Phenylhydrazin analog **4**. Nach Eindampfen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl aus wenig Ether/Cyclohexan umkristallisiert: 0.60 g (43 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 119 °C. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$  (310.4) Ber. C 65.8 H 5.84 N 18.1 S 10.3 Gef. C 65.7 H 5.66 N 18.1 S 10.2. – IR (KBr): 1600; 1550; 1525; 1480; 1365; 758; 695  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.66–6.66

(m, 10H, arom. H), 5.90 und 5.76 (2s, 2H, NH), 5.66 (s, 1H, 4-H), 2.90 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.32 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

**Benzamidinium-tetrathiomalonat-diethylester (7)**

Unter Luftfeuchtigkeitsausschluss und Argon werden zu 0.5 g (4.5 mmol) Benzamidin in 5 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1.0 g (4.5 mmol) **1** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach ca. 15 min fällt ein gelber Feststoff aus, der unter Argon filtriert und mit trockenem Ether gewaschen wird: 1.5 g (96 %) gelbes, sehr hygroskopisches Pulver vom Schmp. 100 °C. –  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$  (344.6) Ber. C 48.8 H 5.95 S 37.2 Gef. C 48.6 H 5.53 S 36.5. – IR (KBr): 3300–2900; 1649; 1420; 1285; 1205; 985; 780; 700  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$  DMSO):  $\delta$  (ppm) = 9.66–8.00 (bs, 4H, NH<sub>2</sub>), 7.64 (mc, 5H, arom. H), 7.46 (s, 1H, 2-H), 3.10 (q, 4H, SCH<sub>2</sub>), 1.03 (t, 6H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$  DMSO), 60 °C:  $\delta$  (ppm) = 193.4 (C=S), 165.5 (C-), 133.5 (C-1'), 131.5 (C-2), 128.7 (C-3'), 127.7 (C-2', -4'), 27.3 (SCH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

**3,5-Bis(ethylthio)-1,2-dithiolium-triiodid (8a)**

Zu einer Lösung von 2.28 g (9 mmol) Iod in 40 ml Ether werden unter Rühren bei Raumtemp. 0.7 g (3.1 mmol) **1** in 5 ml Ether sehr langsam zugegeben. Der braune Niederschlag wird nach weiteren 30 min abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Methanol umkristallisiert: 1.6 g (85 %) braune Nadeln vom Schmp. 141–143 °C. –  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{S}_4\text{I}_3$  (604.1) Ber. C 13.9 H 1.84 S 21.2 Gef. C 13.9 H 1.94 S 20.9. – IR (KBr): 1425; 1365; 1255; 1195; 1070; 935; 835  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$  DMSO):  $\delta$  (ppm) = 8.26 (s, 1H, 4-H), 3.52 (q, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50 (t, 6H, CH<sub>3</sub>).

**3,5-Bis(ethylthio)-1,2-dithiolium-chlorid (8b)**

- Zu einer gerührten Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **1** in 30 ml Ether werden 0.49 g (4.5 mmol) *tert.*-Butylhypochlorit in 5 ml Ether bei Raumtemp. langsam zugegeben. Nach 30 min wird das ausgefallene Salz abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Methanol/Ether umkristallisiert: 0.70 g (68 %) gelbes Pulver vom Schmp. 140–142 °C.
- Zu einer gerührten Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **1** in 30 ml Ether tropft man bei –5 °C 0.34 g (4.5 mmol) Ethylnitrit in 5 ml Ether. Anschließend leitet man langsam trockenen Chlorwasserstoff ein, worauf sofort ein gelblicher Feststoff ausfällt, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und wie unter 1. umkristallisiert wird: 1.0 g (97 %) gelbes Pulver. –  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{S}_4\text{Cl}$  (228.9) Ber. C 32.5 H 4.28 S 49.5 Gef. C 32.4 H 4.22 S 49.6. – IR (KBr): 3960; 1430; 1265; 1225; 940  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.06 (s, 1H, 4-H), 3.52 (q, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (t, 6H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 187.9 (C-3, -5), 129.5 (C-4), 30.5 (CH<sub>2</sub>), 12.7 (CH<sub>3</sub>).

**3,5-Bis(ethylthio)-1,2-dithiolium-trifluormethansulfonat (8c)**

Zu 0.17 ml (2.3 mmol) trockenem DMSO in 25 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei –58 °C unter Rühren 0.38 ml (2.3 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid getropft. Dann gibt man innerhalb von 15 min 0.50 g (2.3 mmol) **1** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu, läßt auf Raumtemp. erwärmen, dampft i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Toluol oder Chloroform/Ether um: 0.7 g (81 %) gelbe Plättchen vom Schmp. 91 °C. –  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S}_2\text{F}_3$  (372.5) Ber. C 25.8 H 2.95 S 43.0 Gef. C 25.8 H 2.87 S 43.0. – IR (KBr): 3025; 1435; 1275; 1245; 1220; 1155; 1145; 1025; 940  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.83 (s, 1H, 4-H), 3.43 (q, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.57 (t, 6H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 189.6 (C-3, C-5), 128.8 (C-4), 120.5 (CF<sub>3</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 13.0 (CH<sub>3</sub>).

**2,5-Bis(ethylthio)-1,6,6a $\lambda^4$ -trithiapentalen-3-dithiocarbonsäure-ethyl-ester (10a)**

0.21 g (0.8 mmol) **8b** und 0.02 g (0.9 mmol) **1** werden in 20 ml Eisessig und 0.25 ml Pyridin gelöst und wiederholt in Abständen von ca. 10 min kurzzeitig zum Sieden erhitzt. Nach 30 min wird die abgekühlte Lösung mit einer Mischung aus 100 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 100 ml Chloroform kräftig ausgeschüttelt. Das Waschen mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung wird

solange wiederholt, bis die organ. Phase fast neutral ist. Letztere wird nach dem Trocknen i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit  $\text{CCl}_4$  chromatographiert: 0.25 g (72 %) rotes Öl, welches in der Kälte rote Kristalle vom Schmp. 62 °C ergibt. –  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_7$  (384.7) Ber. C 37.5 H 4.19 S 58.3 Gef. C 37.5 H 4.11 S 58.2. – IR (KBr): 2960; 2910; 1470; 1390; 1235; 1125; 1015; 985; 945  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.20 (s, 1H, 4-H), 3.40 (q, 2H,  $\text{CS}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.09 (q, 4H, 2- und 5-SCH<sub>2</sub>), 1.45 (t, 3H,  $\text{CS}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.40 (t, 6H, 2- und 5-SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 226.9 (C=S), 181.4 (C-2), 171.6 (C-5), 170.0 (C-3a), 138.7 (C-3), 122.8 (C-4), 31.6 ( $\text{CS}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.7 und 29.0 (2- und 5-SCH<sub>2</sub>), 13.8 und 13.5 (2- und 5-SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.7 ( $\text{CS}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

#### 5-Ethylthio-2-methoxy-1,6,6a $\lambda^4$ -trithiapentalen-3-carbonitril (10b)

1.5 g (2.4 mmol) **8a** und 0.3 g (2.5 mmol) Thiocyanessigsäure-O-methylester (**9b**) werden in einer Lösung aus 100 ml Eisessig und 1 ml Pyridin unter sehr starkem Rühren 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. versetzt man mit 100 ml Wasser, extrahiert mit Chloroform und wäscht die organ. Phase mit verd. NaOH bis zur neutralen Reaktion. Nach Trocknen und Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert: 0.35 g (53 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 162 °C. –  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NOS}_4$  (275.4) Ber. C 39.3 H 3.29 N 5.1 S 46.6 Gef. C 39.3 H 3.33 N 4.9 S 46.6. – IR (KBr): 2205; 1480; 1445; 1355; 1210; 825  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.53 (s, 1H, 4-H), 4.13 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.20 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 199.7 (C-2), 177.8 (C-3a), 172.7 (C-5), 123.5 (C-4), 115.6 (CN), 95.1 (C-3), 58.9 (OCH<sub>3</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>).

#### 5-Ethylthio-2-methylthio-1,6,6a $\lambda^4$ -trithiapentalen-3-carbonitril (10c)

Zu 2.25 g (0.025 mol) n-Butyllithium (15 ml einer 15proz. Lösung in n-Hexan) in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran werden unter Rühren und  $\text{N}_2$  bei –70 °C 1.32 ml (0.025 mol) wasserfreies Acetonitril in 15 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 1 h gibt man eine Lösung von 3.3 g (0.025 mol) Trithiokohlensäureäthylester in 20 ml THF bei –70 °C innerhalb von 20 min zu, läßt auf Raumtemp. erwärmen und dampft i. Vak. ein. Das zurückbleibende schmierige Öl (3-Mercapto-3-methylthioacrylnitril, Lithiumsalz) wird mehrmals mit wenig trockenem Petrolether gewaschen und sofort weiter umgesetzt.

Eine Mischung von 100 ml Eisessig und 1 ml Pyridin wird mit 1.33 g (2.2 mmol) **8a** und 0.3 g (2.2 mmol) des vorstehenden Lithiumsalzes versetzt und sehr vorsichtig erwärmt, bis sich **8a** vollständig gelöst hat. Dann läßt man bei Raumtemp. über Nacht rühren, filtriert den ausgefallenen Feststoff ab, löst ihn nach Waschen mit etwas Ether in 200 ml Chloroform und schüttelt mit 100 ml Wasser aus. Nach Abtrennen und Trocknen der organ. Phase wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert: 0.3 g (62 %) gelb-orange Kristalle vom Schmp. 183 °C. –  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NS}_5$  (291.5) Ber. C 37.1 H 3.11 N 4.8 Gef. C 36.8 H 3.02 N 4.5. – IR (KBr): 2200; 1460; 1400; 1330; 1280; 1025; 820  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.77 (s, 1H, 4H), 3.18 (q, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.67 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 1.46 (t, 3H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

#### 2,5-Bis(ethylthio)-1,6,6a $\lambda^4$ -trithiapentalen-3-carbonitril (10d)

0.5 g (2.3 mmol) **1** und 0.26 g (2.3 mmol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure werden nacheinander in 20 ml Dichlormethan gelöst und nach Zusatz einer katalytischen Menge Ethyl-diisopropylamin **3 d** bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration dampft man i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um: 0.2 g (31 %) orange-gelbe Nadeln vom Schmp. 146–147 °C. –  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NS}_5$  (305.5) Ber. C 39.3 H 3.63 N 4.6 Gef. C 39.1 H 3.67 N 4.5. – IR (KBr): 2925; 2855; 2210; 1470; 1405; 1335; 1030; 995; 830  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.80 (s, 1H, 4-H), 3.43–3.00 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>), 1.56–1.23 (m, 6H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 192.7 (C-2), 179.2 (C-3a), 175.2 (C-5), 123.9 (C-4), 115.1 (CN), 103.7 (C-3), 30.0 und 29.7 (SCH<sub>2</sub>), 13.6 und 13.3 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

#### 3-Ethoxy-1,2-dithiol-3-on (13)

2.0 g (3.3 mmol) **8a** und 0.63 g (3.3 mmol) Dithionmalonsäurediethylester (**12**) werden in einer Mischung aus 100 ml Eisessig und 1 ml Pyridin 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. versetzt man mit 100 ml Wasser und extrahiert mit Chloroform. Die organ. Phase wird mehrmals mit verd. NaOH ausgeschüttelt, getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  chromatographiert. Die 4. Fraktion ist ein gelbes Öl, das im Kühlschrank erstarrt: 0.40 g (75 % bezogen auf **12**) gelbe Kristalle vom Schmp. 33–35 ° (Lit.<sup>6</sup>): 33–35 °C.

## Literatur

- 1 43.: Mitt.: K. Hartke und A. Afrashteh, Arch. Pharm. (Weinheim) 321, 903 (1988).
- 2 R. Mayer und S. Scheithauer, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. E5, S. 916, G. Thieme, Stuttgart 1985.
- 3 S. Scheithauer und R. Mayer in Topics in Sulfur Chemistry, Hrsg. A. Senning, Vol. 4, S. 226, G. Thieme, Stuttgart 1979.
- 4 K. Hartke und H.-G. Müller, Arch. Pharm. (Weinheim) 321, 863 (1988).
- 5 Sammelreferat über 1,2-Dithioliumsalze: N. Lozac'h und M. Stavaux, Ad. Heterocycl. Chem. 27, 151 (1980).
- 6 H.-G. Müller, K. Hartke, Th. Kämpchen, W. Massa und F. Hahn, Arch. Pharm. (Weinheim) 321, 873 (1988).
- 7 Sammelreferat über 1,6,6a $\lambda^4$ -Trithiapentalene: a) R. Gleiter und R. Gyax, Top. in Curr. Chem. 63, 49 (1976); b) N. Lozac'h in Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 6, S. 1049, Hrsg. K. T. Potts, Pergamon Press, Oxford 1984.
- 8 H. Lehr, W. Guex und H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 27, 970 (1944).
- 9 Z. Janousek und H. G. Viehe, Angew. Chem. 83, 615 (1971).
- 10 G. Barnikow, H. Kunzek und D. Richter, Liebigs Ann. Chem. 695, 49 (1966).
- 11 H.-G. Müller und K. Hartke, Arch. Pharm. (Weinheim) 321, 879 (1988).

[Ph 497]