

ROLAND MAYER und BERNO GEBHARDT

Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen, XXXIII¹⁾Präparative Synthese und Folgereaktionen des Isotriithions
(1.3-Dithiol-thions-(2)) und Isodithions (1.3-Dithiol-ons-(2))

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 11. Dezember 1963)

Isodithion (II) ist aus *S,S'*-Äthylen-dithiocarbonat (Ib) und *N*-Brom-succinimid nach HBr-Abspaltung in 70-proz. Ausb. zugänglich. P_4S_{10} und II ergeben in einer Ausb. von 80% Isotriithion (III), das auch zu 25% direkt in einstufiger, druckloser Reaktion aus Acetylen, CS_2 und Schwefel erhalten wird. Der pseudoaromatische Charakter von II und III wird untersucht. Weder Additions- noch Substitutionsreaktionen an der $CH=CH$ -Gruppierung sind möglich; die Thiocarbonylgruppe in III und die Carbonylgruppe in II sind reaktionsträge. Phenyllithium oder Lithium bzw. Natrium spalten II zu Salzen des monomeren 1.2-Dimercapto-äthens (VIa). Die Thiongruppierung in III ist durch Methylierung zu aktivieren und reagiert mit CH-aciden Verbindungen und Aminen ohne Spaltung des Ringes. Elektronegative Substituenten in II und III heben den pseudoaromatischen Charakter völlig auf.

Häufig bereitet die Synthese unsubstituierter schwefelhaltiger Pseudoaromaten erhebliche präparative Schwierigkeiten. So waren bisher nur Bildungsweisen für das Isotriithion (1.3-Dithiol-thion-(2)) (III) bekannt: Es entsteht in geringsten Mengen bei der Einwirkung von Schwefel auf Acetylen²⁾, resultiert in maximal 8-proz. Ausbeute beim Behandeln von *O*-Äthyl-*S*-[2-oxo-äthyl]-dithiocarbonat mit P_4S_{10} ³⁾ und kann zu 0.2% bei der Thermolyse von 1.2.3-Thiadiazol in Gegenwart von CS_2 (1.3-dipolare Cycloaddition) erhalten werden⁴⁾.

Das Isodithion (1.3-Dithiol-on-(2)) (II) war bisher nur aus III durch Entschwefelung mit Quecksilberacetat zugänglich²⁾.

Die Dihydroderivate von III und II, *S,S'*-Äthylen-trithiocarbonat (Ia) und -dithiocarbonat (Ib), stehen dagegen in beliebigen Mengen zur Verfügung. Trotz intensiver Bemühungen^{2,5,6)} waren sie bisher aber weder mit Brom, Chlor, Schwefel, Selen-dioxid, Quecksilberacetat, Bleitetraacetat und Chloranil noch auf katalytischem Wege dehydrierbar. Wir konnten jetzt eine präparative Synthese für das Isodithion (II)

¹⁾ XXXII. Mitteil.: R. MAYER, P. ROSMUS und J. FABIAN, *J. Chromatogr.* [Amsterdam], im Druck.

²⁾ F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH und R. EMMOTT, *J. chem. Soc. [London]* 1953, 292; hier auch erste Charakterisierung von III und Folgereaktionen.

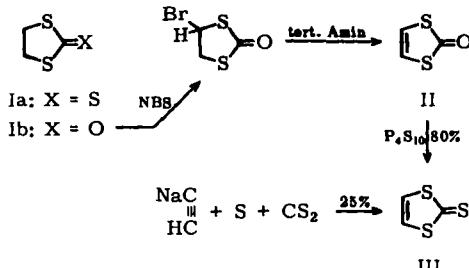
³⁾ D. LEAVER und W. A. H. ROBERTSON, *J. chem. Soc. [London]* 1962, 5104.

⁴⁾ R. HUISGEN und V. WEBERNDÖRFER, *Experientia* [Basel] 17, 566 [1961]; vgl. R. HUISGEN, *Angew. Chem.* 75, 604, 636 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 565, 597 [1963].

⁵⁾ C. G. OVERBERGER und P. V. BONSIGNORE, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5427 [1958].

⁶⁾ B. GEBHARDT, geplante Dissertation, Techn. Universität Dresden.

entwickeln, nach der Ib mit *N*-Brom-succinimid an einer Methylengruppe bromiert und durch HBr-Abspaltung mit tertiärem Amin in 70-proz. Ausb. in II übergeführt wird.

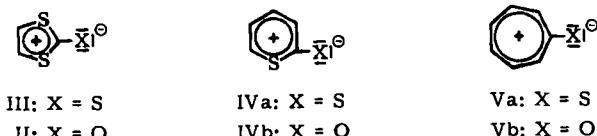


Das Isotriithion (III) ist in 80-proz. Ausb. aus II mit P₄S₁₀ zu erhalten. Die direkte Umwandlung von Ia in III gelang unter ähnlichen Bedingungen nicht, da der Thionschwefel angegriffen wurde⁶⁾.

Wie wir soeben in einer Kurzmitteilung berichtet haben⁷⁾, fanden wir eine generelle Darstellungsmethode für Isotriithione, die auf der gemeinsamen Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf monosubstituierte Acetylene beruht. Nach diesem Einstufenverfahren ist auch die Grundverbindung dieser Reihe (III) in 25-proz. Ausb. zugänglich, wenn man das Natriumsalz des Acetylenes mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel in Acetonitril reagieren lässt.

FOLGEREAKTIONEN

Von besonderem Interesse war die Frage, ob III bzw. II Pseudoaromaten und damit vergleichbar mit Dithio- α -pyron (IVa) und Thio- α -pyron (IVb) bzw. Tropothion (Va) und Tropon (Vb) sind.



IVa hatten wir kürzlich synthetisiert und als Quasitriithion charakterisiert⁸⁾. Va ist bisher unbekannt^{8,9)}. Das wasserlösliche und in Äther schwer lösliche Tropon (Vb) lässt sich bekanntlich wie ein Aromat substituieren und gibt keine normalen Reaktionen an der Carbonylgruppe.

Nach unseren Untersuchungen sind II und III weder Kohlensäureester mit isolierter C=C-Doppelbindung noch reine Pseudoaromaten. Das ergibt sich neben den hier nicht erörterten physikalischen Befunden aus folgenden Kriterien: Zunächst ist die geringe Bildungsfreudigkeit aus den hydrierten Verbindungen Ia und Ib überraschend, zumal in der Triithionreihe bis heute noch keine Dihydroverbindung isoliert werden

⁷⁾ R. MAYER, B. GEBHARDT, J. FABIAN und A. K. MÜLLER, Angew. Chem. 76, 143 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 134 [1964].

⁸⁾ R. MAYER, Chem. Ber. 90, 2362 [1957]; R. MAYER und P. FISCHER, Chem. Ber. 95, 1307 [1962]; Literaturübersicht in: P. FISCHER, Diplomarb., Technische Universität Dresden 1961.

⁹⁾ Vgl. R. MAYER, Angew. Chem. 69, 481 [1957].

konnte, da diese offensichtlich spontan in Trithion übergeht. Weiter sind II und III schwer löslich in Wasser, aber gut löslich in Äther. Der polare Charakter ist daher nicht besonders ausgeprägt.

Entsprechend der Lactonstruktur sind II und III säurestabil und vertragen eine Behandlung mit konz. Schwefelsäure. Gegen Alkalien sind sie wesentlich beständiger als Trithion bzw. das soeben von uns synthetisierte Dithion¹⁰⁾ und stabiler als Ia und b; unter energischen Bedingungen oder bei längerer Einwirkung von Alkalien werden sie allerdings gespalten.

Die Thiocarbonylgruppe in III und das Carbonyl in II sind reaktionsträge. Weder mit primären aliphatischen oder aromatischen Aminen noch mit Hydroxylamin, Semicarbazid und 2,4-Dinitro-phenylhydrazin kommt es zu einer Umsetzung. Lediglich einige sekundäre Amine greifen III unter Ringspaltung an. Auch mit CH-aciden Verbindungen sind keine Kondensationen zu erzielen.

Aus diesen Befunden lassen sich noch keine Resonanzstabilisierung des gesamten π -Systems in II oder III und ein damit verbundener zwitterionischer bzw. pseudoaromatischer Charakter ableiten, zumal auch Äthylentrithiocarbonat (Ia) am Thiocarbonyl ziemlich reaktionsträge ist¹¹⁾. Es bildet allerdings ein Oxim, ein Phenylhydrazon und einige Azine. Bemerkenswert ist aber, daß die Doppelbindung in II oder III auch unter den verschiedensten Bedingungen kein Halogen addiert und nur lockere Addukte am Schwefel resultieren (vgl. auch I. c.²⁾).

Weiterhin haben wir vergeblich versucht, DIELS-ALDER-Addukte mit Butadien, Dimethylbutadien und Furan zu erhalten, und zwar unter Bedingungen, bei denen das auch anderen Additionsreaktionen zugängliche Vinylencarbonat glatt reagiert¹²⁾. Im Gegensatz zu Verbindung II sind demnach die π -Elektronen der C=C-Doppelbindung des Vinylencarbonats lokalisiert.

Nur bei der Druckreaktion von Isodithion (II) mit Cyclopentadien erhielten wir in geringer Ausbeute ein aus 2 Moll. Cyclopentadien und 1 Mol. II bestehendes Addukt. Zur Struktur vgl. I. c.⁶⁾.

Obwohl demnach, wie auch aus den im Versuchsteil enthaltenen Spektraldaten hervorgeht, die π -Elektronen der Doppelbindung in die Konjugation einbezogen sind, können die H-Atome in II oder III nicht substituiert werden. Wir haben zahlreiche diesbezügliche Versuche unternommen und besonders eingehend FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungen und -Alkylierungen, die VILSMEIER-Synthese, die Chlormethylierung und die Nitrierung untersucht. Diese Ergebnisse stimmen mit den Berechnungen überein¹³⁾. Übrigens konnten auch die H-Atome am Trithion oder Dithion unseres Wissens bisher nicht eindeutig substituiert werden.

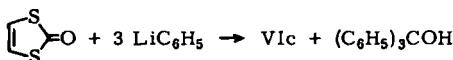
Auch die Umsetzung mit Phenyllithium führte zu keiner Substitution am Ring. Vielmehr wurde im Falle von II der Ring gespalten, und es entstanden Triphenylcarbinol und das Dilithiumsalz (VIc) des 1,2-Dimercapto-äthens (VIa).

¹⁰⁾ R. MAYER und J. FAUST, Chem. Ber. **96**, 2702 [1963].

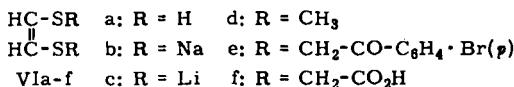
¹¹⁾ Über Folgereaktionen des Äthylentrithiocarbonats vgl. R. MAYER und K. SCHÄFER, J. prakt. Chem., im Druck.

¹²⁾ M. S. NEWMANN und R. W. ADDOR, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3789 [1955].

¹³⁾ Vgl. R. ZAHRADNÍK und J. KOUTECKÝ, Collect. czechoslov. chem. Commun. **5**, 1117 [1963].



II



Das bisher noch nicht beschriebene Dimercaptoäthen VIa lässt sich durch Ansäuern aus dem Dinatriumsalz VIb gewinnen. Es ist im Vakuum destillierbar und monomer einige Stunden haltbar, wie eindeutig aus spektroskopischen Befunden und Mol.-Gew.-Bestimmungen hervorgeht. VIa ist das Enthiol des Mercaptothioacetaldehyds. Trotz der blaßroten Farbe des monomeren Öles liegt es, nach den Spektren zu urteilen, weitgehend als Enthiol und nicht als Thion vor.

VIa verändert sich beim Stehenlassen. Nach zwei Tagen werden Molgewichte um 150, nach 6 Tagen um 270 festgestellt. Bei unveränderter Bruttozusammensetzung sind dabei (polymere) rotbraune, zähe Öle entstanden, in denen spektroskopisch keine Doppelbindung mehr nachweisbar ist.

Unter etwas anderen Bedingungen dimerisiert VIa zu einer farblosen, gut kristallisierenden Verbindung vom Schmp. 122°. Über deren Struktur vgl. I. c.⁶.

Zur weiteren Charakterisierung des Dimercaptoäthens haben wir – ausgehend von VIc – die Äther VI d, e und f dargestellt. Das Dilithiumsalz VIc bildet sich direkt aus II, wenn man metallisches Lithium in flüssigem Ammoniak einwirken lässt. Mit Chloressigsäure entsteht daraus VIf, eine gut kristallisierende Verbindung vom Schmp. 138°.

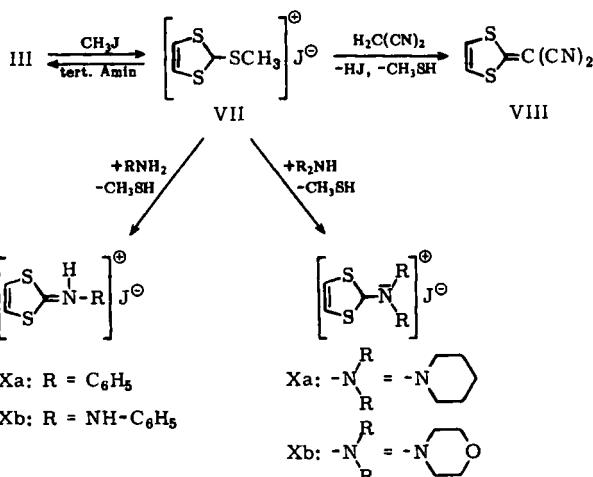
Auch Natriumäthylat spaltet in entsprechender Weise II zu der Dinatriumverbindung VIb, die wir mit Methyljodid zu VI d umsetzen und damit charakterisieren konnten.

Thiophosgen reagiert mit dem Dinatriumsalz VIb in etwa 25-proz. Ausb. zum Isotriithion (III), das damit auf einem weiteren Wege zugänglich geworden ist und nunmehr hinsichtlich der Struktur endgültig gesichert sein dürfte.

Ebenso wie das Trithion ist auch das Isotriithion (III) mit Dimethylsulfat²⁾ oder Methyljodid²⁾ zu methylieren.

Diese Salzbildung zu VII ist aber keine Besonderheit des pseudoaromatischen Systems, da auch Ia analog und ebenso leicht reagiert^{11, 14)}. Durch die Methylierung ist aber die Thiongruppierung in III wesentlich aktiver geworden und zu mannigfaltigen Umsetzungen mit nucleophilen Partnern, wie CH-aciden Verbindungen und Aminen, befähigt, ohne daß der Ring dabei gespalten wird. So erfolgt glatte Kondensation von VII und Malonsäuredinitril zu VIII, wenn man die Reaktion wie üblich mit Basen katalysiert. Tertiäre Amine wie Pyridin und Triäthylamin entmethylieren VII und bilden III zurück. Anilin setzt sich mit VII zum Hydrojodid IXa des Anils um. Entsprechend reagiert VII mit Phenylhydrazin zu IXb.

¹⁴⁾ Vgl. Kurzmitteil.: R. GOMPPER und E. KUTTER, Angew. Chem. 75, 919 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 687 [1963].



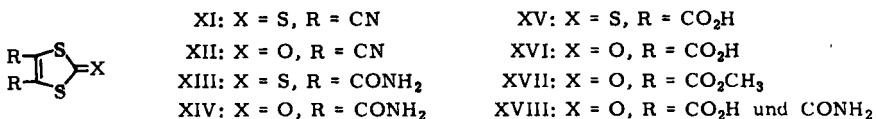
Auch sekundäre Amine wie Piperidin und Morpholin spalten aus VII Methylmercaptan ab und bilden die resonanzstabilisierten Jodide Xa und b.

Einige der hier aufgezeigten Reaktionen sind aber nur für die unsubstituierten Grundverbindungen typisch, die ja auch in anderen Reihen häufig Besonderheiten aufweisen.

Während wir über Alkyl- und Arylisothiophone und -dithione gesondert berichten, sollen abschließend noch einige Folgereaktionen des 4,5-Dicyan-isothiophons (XI) und -isodithions (XII) besprochen werden, deren Synthese schon beschrieben war¹⁵⁾:

Sie sind wie die Grundverbindungen II und III säurestabil, so daß wir sie im sauren Gebiet glatt über die Diamide XIII und XIV zu den Dicarbonsäuren XV bzw. XVI hydrolysierten konnten. Diazomethan überführte die Säure XVI in den Dimethyl-ester XVII.

In dieser Reihe isolierten wir weiterhin ein Halbamid XVIII, das wie die Säure XVI mit einem Mol. H₂O kristallisierte.



Diese Befunde sind in unserer Betrachtung insofern erwähnenswert, als aus ihnen die Säurestabilität auch stark negativ belasteter 1,3-Dithiolthion- bzw. 1,3-Dithiolon-Ringe ersichtlich ist. Der „aromatische Charakter“ dieser Heterocyclen geht aber durch diese Substitution mit elektronegativen Gruppierungen weitgehend verloren, und die Lactonstruktur des Ringes wird zum bestimmenden Faktor.

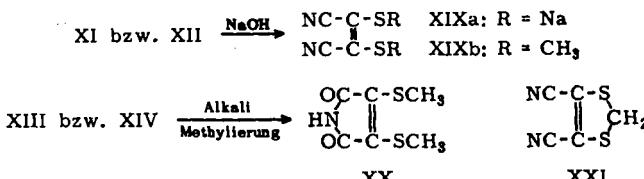
Die Thiocarbonylgruppe in den Dithiolthionen XI, XIII und XV verhält sich wie eine Thiongruppierung in einem Thionsäureester: Sie ist mit Quecksilberacetat zur Carbonylgruppe zu entschwefeln (zu XII, XIV und XVI) und reagiert im Gegensatz zur unsubstituierten Grundverbindung III nicht mit Methyljodid zum Methojodid.

¹⁵⁾ W. WOLF, E. DEGNER und S. PETERSEN, Angew. Chem. 72, 963 [1960]; vgl. auch C. A. 1960, 1949a.

Auch die Carbonylgruppe in den Dithiolon-Systemen XII, XIV und XVI ist zum reinen Estercarbonyl geworden. Das geht beispielsweise daraus hervor, daß sich diese Verbindungen mit P_4S_{10} nicht wieder in die Thione XI, XIII und XV umwandeln lassen. Unter diesen Bedingungen geht, wie oben ausgeführt, die unsubstituierte Stammverbindung II glatt in III über.

Die Substituenten bewirken zudem eine extreme Alkalilabilität des heterocyclischen Ringes. Schon in schwach alkalischer Medium, beispielsweise in Hydrogencarbonatlösung, erfolgt Spaltung. Hier sind II und III noch weitgehend stabil.

So entsteht aus den Dicyan-Verbindungen XI und XII und der jeweils berechneten Menge äthanolischer Natriumhydroxydlösung glatt das Dinatriumsalz XIXa¹⁶⁾, das wir zur Charakterisierung in den Dimethyläther XIXb¹⁶⁾ überführten. Die Diamide XIII und XIV ergaben bei dieser alkalischen Spaltung und nachfolgenden Methylierung Bis-methylmercapto-maleinsäureimid (XX).



Das in der Literatur¹⁶⁾ bereits kurz erwähnte und aus XIXa mit Methylenjodid zugängliche 4,5-Dicyan-1,3-dithiol (XXI) wurde von uns näher charakterisiert. Es handelt sich dabei um eine in physiologischer Hinsicht heimtückische Substanz¹⁷⁾, die in diesem Zusammenhang insofern bemerkenswert ist, als sie mit Schwefel nicht zu dem Isotriithion XI reagiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die substituierten Isotriithione bzw. Isodithione XI—XVIII nicht als Pseudoaromaten anzusprechen sind, die Grundverbindungen II und III dagegen — wenn auch nicht ausschließlich — einen gewissen pseudoaromatischen Charakter zeigen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmpp. sind unter dem Heiztischmikroskop bestimmt und korrigiert.

„Isotriithion“ (1,3-Dithiol-thion-(2)) (III)

a) Man gibt zu jeweils 5.0 g des nachfolgend beschriebenen Isodithions (II) in 150 ccm Toluol 8 g P_4S_{10} , erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß und setzt dann weitere 8 g P_4S_{10} bei Siedetemperatur innerhalb von 4 Stdn. zu. Den heiß abfiltrierten Rückstand extrahiert man so oft mit Toluol, bis dieses farblos bleibt. Die vereinigten Toluollösungen werden i. Vak. bis zur Trockene eingedampft; III wird in wenig (!) Äthanol aufgenommen und durch Abkühlen auf etwa -70° kristallin abgeschieden, aus Petroläther gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 48.5°. Ausb. jeweils 3.4 g (80% d. Th.). Eine Reinigung über das Quecksilbersalz-Addukt ist nicht erforderlich und mit Substanzverlust verbunden. λ_{max} (log ϵ) (in Äthanol): 231 (3.89), 367 $\text{m}\mu$ (4.19).

$\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_3$ (134.2) Ber. C 26.84 H 1.50 S 71.66 Gef. C 27.03 H 1.64 S 71.52

¹⁶⁾ G. BÄHR, G. SCHLEITZER und H. BIELING, Chem. Techn. 8, 597 [1956].

¹⁷⁾ unveröffentlicht.

b) 23 g *Isodithion* (II) werden in 200 ccm absol. Äthanol gelöst und in der Kälte unter Schutzgas (N_2) mit einer Lösung von 9 g Natrium in 200 ccm absol. Äthanol versetzt. Man lässt 2 Tage stehen und fügt dann bei 0° bis 5° unter kräftigem Schütteln eine gekühlte Lösung von 22 g *Thiophosgen* in 50 ccm absol. Äthanol in kleinen Anteilen hinzu. Diese Mischung bleibt etwa 40 Min. bei Raumtemperatur stehen. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wird der Alkohol vorsichtig abgezogen und der Rückstand erschöpfend mit Petroläther (60–80°) extrahiert. Nach dem Abkühlen fällt III in gelben Nadeln an, Ausb. 6.8 g (26% d. Th.). Charakterisierung durch Misch-Schmp. und Spektrenvergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

c) Aus Acetylen: Man löst bei –70° in etwa 150 ccm flüssigem Ammoniak 0.2 g $Fe(NO_3)_3$ · 9 H_2O und 5.4 g Natrium unter Röhren und leitet bis zum Farbumschlag *Acetylen* durch diese Mischung. Anschließend setzt man 100 ccm absol. Äther zu und steigert die Temperatur auf –33°. Nach vorsichtiger Zugabe von 5 g *Schwefel* dampft man das Ammoniak ab und löst den Rest in 200 ccm Acetonitril. Unter kräftigem Röhren lässt man anschließend bei Raumtemperatur *Schwefelkohlenstoff* im Überschuss (etwa 40 g) zutropfen. Nach weiterem 2stdg. Röhren wird mit währ. Salzsäure angesäuert und sofort ausgeäthert. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wird aus Benzin (60–80°) umkristallisiert. Ausb. 5.2 g (25% d. Th.). Charakterisierung wie unter b).

„*Isodithion*“ (1,3-Dithiol-on-(2)) (II): Unter Röhren lässt man auf 31 g *S,S*-Äthylen-dithiocarbonat (Ib) in 1.5 l Tetrachlorkohlenstoff 69 g *N-Brom-succinimid* einwirken und erhitzt so lange zum Sieden, bis die HBr-Entwicklung abgeklungen ist. Ein Zusatz von etwas Essigsäure wirkt beschleunigend. Nach dem Erkalten wird von Succinimid abgetrennt, das Lösungsmittel abdestilliert und der gegebenenfalls vorher bei 80–100°/12 Torr destillierte rote, ölige Rückstand in 100 ccm absol. Äther gelöst und innerhalb von einer Stde. unter Röhren in der Siedehitze mit 20 g *Triäthylamin* und weiteren 100 ccm Äther versetzt. Man röhrt und erhitzt noch 6 Stdn. und lässt die Mischung über Nacht stehen. Nach Abfiltrieren des entstandenen Ammoniumsalzes zieht man den Äther ab und destilliert über eine Kolonne. Sdp.₆ 72°, Ausb. 22 g (70% d. Th.). Farbloses Öl von minzähnlichem Geruch, das nach einiger Zeit erstarrt. Schmp. 35°. λ_{\max} (log ε) (in Äthanol): 240 (3.37), 267 mμ (3.41).

$C_3H_2OS_2$ (118.2) Ber. C 30.48 H 1.70 S 54.26 Gef. C 30.68 H 1.93 S 54.10

Addukt aus II und Cyclopentadien: 30 g *Isodithion* (II), 15 g frisch destilliertes *Cyclopentadien* und 10 g Benzol erhitzte man 20 Stdn. im Einschlußrohr bei 170°. Durch Destillation wurden 27 g II zurückgewonnen. Aus dem in Chloroform gelösten, schwarzen Rückstand fielen nach Zusatz von Petroläther 0.3 g eines nahezu farblosen Pulvers vom Schmp. 180° aus. λ_{\max} (in Äthanol): 249 mμ.

$C_{13}H_{14}OS_2$ (250.4) Ber. C 62.43 H 5.63 S 25.61 Gef. C 62.19 H 5.79 S 25.94
Mol.-Gew. 248 ± 10 (ebullioskop. in Chlf.)

1,2-Dimercapto-äthen (VIa): Man gibt bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.8 g Natrium in 80 ccm absol. Äthanol unter Stickstoff 4.6 g II und lässt 4 Tage stehen. Unter Eiskühlung sättigt man mit trockenem Chlorwasserstoff, trennt das ausgeschiedene Salz ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Nach Aufnahme des Rückstandes in absol. Äther wird filtriert und der Äther entfernt. Anschließend destilliert man über eine kurze Kolonne und erhält ein orangefarbenes Öl von eigenartigem, nicht aufdringlichem Geruch. Ausb. 1.0 g (33% d. Th.), Sdp._{0.5} 122–126°. IR-Spektrum (in Substanz): ν_{CH} 3090, 3060, 3030; ν_{SH} 2535; $\nu_{C=C}$ 1534; ν_{C-S} 650–655; δ_{CH} 982/cm.

$C_2H_4S_2$ (92.2) Ber. C 26.05 H 4.37 S 69.58 Gef. C 26.50 H 4.53 S 68.30
Mol.-Gew. 97 (kryoskop. in Benzol)

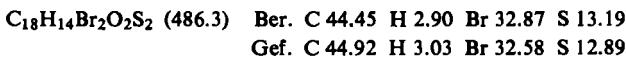
Dinatriumsalz VIb: Jeweils frisch dargestellt aus einer Lösung von 2.3 g *II* in 20 ccm absol. Äthanol und *Natriumäthylat* (0.9 g Natrium, 60 ccm absol. Äthanol), die man unter N_2 etwa 4 Tage bei Raumtemperatur stehen ließ. Ausb. nahezu quantitativ.

Dilithiumsalz VIc: Zu einer Lösung von *Phenyllithium* (bereitet aus 1.4 g Lithium) in 100 ccm absol. Äther gibt man bei -10° unter Stickstoff eine Lösung von 5 g *II* in 200 ccm absol. Äther, röhrt etwa 6 Stdn. und saugt möglichst unter weitgehendem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft das ausgefallene Salz *VIc* ab, das man mehrmals mit Äther extrahiert. Ausb. 75% d. Th. Der Ätherextrakt enthält nicht umgesetztes *II* und *Triphenylcarbinol*, die durch Vergleich mit authent. Verbindungen und spektroskopisch identifiziert wurden.

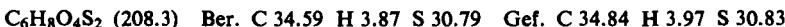
1.2-Bis-methylmercapto-äthen (VI_d) wird wie üblich aus den Salzen *VIb* bzw. *VIc* und *Methyljodid* in absol. Äthanol hergestellt. Ausb. beim Ansatz von 0.1 Mol etwa 56% d. Th. Sdp.₁ 50°, n_D^{25} 1.5755.



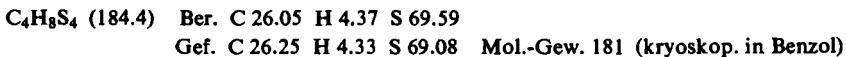
1.2-Bis-[*p*-brom-phenacylmercapto]-äthen (VI_e): Wie vorstehend aus *VIc* und *p-Brom-phenacylbromid*. Schmp. 148° (Aceton).



1.2-Bis-carboxymethylmercapto-äthen (VI_f): Man löst bei -70° 1 g *Lithium* in 300 ccm flüssigem Ammoniak und gibt unter kräftigem Röhren 8.0 g *II* hinzu. Nach 30 Min. entfärbt man die Mischung mit Ammoniumchlorid, setzt 13.5 g *Chloressigsäure* zu, röhrt noch 4 Stdn. und dampft dann das Ammoniak, zuletzt i. Vak., ab. Der Rückstand wird in der Kälte angesäuert und sofort erschöpfend mit Äther extrahiert. Man trocknet, entfernt das Lösungsmittel und nimmt *VI_f* in kaltem Benzol auf. Ausb. 4.2 g (25% d. Th.), Schmp. 138° (Butylacetat).

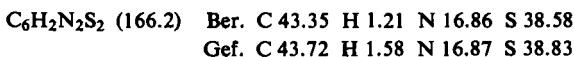


Dimeres von VI_a: Durch Ansäuern des in wenig Äthanol suspendierten Salzes *VIb* mit 30-proz. währ. Salzsäure erhält man das *Dimere* vom Schmp. 122° (absol. Äthanol).

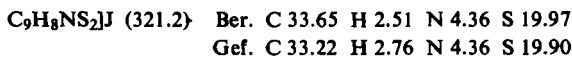


2-Methylmercapto-1,3-dithioliumjodid (VII): In Anlehnung an l. c.²⁾ erhielt man *VII* aus *III* und *Methyljodid* bzw. *Dimethylsulfat*. Ausb. nahezu quantitat. λ_{\max} (in Dioxan): 220, 286, 359 m μ .

2-Dicyanmethylen-1,3-dithiol (VIII): Eine Suspension von 1.4 g *VII* in 10 ccm absol. Äthanol versetzt man mit 0.4 g *Malonsäuredinitril* (gelöst in 5 ccm absol. Äthanol) und wenig *Piperidinacetat*, erhitzt 10 Min. unter Rückfluß und trennt die nach dem Erkalten ausfallenden farblosen Kristalle ab. Schmp. 226° (Eisessig), Ausb. 0.68 g (40% d. Th.).



1,3-Dithiol-on-(2)-anil-hydrojodid (IX_a): Unter kräftigem Schütteln gibt man zu einer Suspension von 2.7 g *VII* in 20 ccm Methanol die Lösung von 0.9 g *Anilin* in 10 ccm Methanol, wobei *Methylmercaptan* frei wird. Nach 2 Tagen zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab, setzt etwas absol. Äther hinzu und isoliert das rote Salz *IX_a*. Rohausb. 3.1 g, nahezu quantitativ. Durch mehrmaliges Lösen in Eisessig und Wiederausfällen mit Äther erhält man unter Verlusten rote Nadeln vom Schmp. 186°. λ_{\max} (log ϵ) (in Äthanol): 300 (3.91), 485 m μ (2.76).



1.3-Dithiol-on-(2)-phenylhydrazon-hydrojodid (IXb): Wie vorstehend erhielt man *IXb* aus *VII* und *Phenylhydrazin*. Beim Abkühlen auf -30° kristallisierten farblose Nadeln vom Schmp. 180° (Methanol).

$C_9H_9N_2S_2JJ$ (336.2) Ber. C 32.15 H 2.68 J 37.76 N 8.34 S 19.07
Gef. C 32.34 H 3.00 J 38.01 N 8.14 S 19.52

2-Piperidino-1.3-dithioliumjodid (Xa): Aus *VII* und *Piperidin* in Methanol bei 10° wurden nach Abkühlen auf -30° farblose Nadeln vom Schmp. 198° gewonnen. λ_{\max} ($\log \epsilon$) (in Äthanol): $301 \text{ m}\mu$ (3.74).

$C_8H_{13}NS_2JJ$ (314.2) Ber. J 40.39 N 4.46 S 20.41 Gef. J 39.60 N 4.55 S 20.36

2-Morpholino-1.3-dithioliumjodid (Xb): Wie vorstehend ergaben sich mit *Morpholin* farblose Nadeln vom Schmp. 258° (Methanol).

$C_7H_{11}NOS_2JJ$ (316.2) Ber. C 26.58 H 3.51 N 4.43 S 20.28
Gef. C 26.09 H 3.58 N 4.14 S 19.86

4.5-Dicyan-1.3-dithiol-thion-(2) (XI) wurde nach 1. c.¹⁵⁾ in 80-proz. Ausb. hergestellt. Aus CCl_4 rotbraune oder durch Sublimation bei $120^\circ/12$ Torr leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 124° . λ_{\max} ($\log \epsilon$) (in Äthanol): 232 (4.08), $354 \text{ m}\mu$ (4.16).

4.5-Dicyan-1.3-dithiol-on-(2) (XII)

a) Nach 1. c.¹⁵⁾ erhielt man *XII* in 30-proz. Ausb. in farblosen Nadeln vom Schmp. 124° (CCl_4 oder Sublimation).

b) Aus 1.3 g des *Thions XI*, 5 g Acetanhydrid, 10 ccm Wasser und 2.2 g *HgO*. Ausb. 0.6 g (52 % d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 124° (Sublimation). λ_{\max} ($\log \epsilon$) (in Cyclohexan): 235 (3.98), 302 (3.86), $314 \text{ m}\mu$ (3.90).

1.3-Dithiol-thion-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diamid (XIII): Man löst unter Kühlung 10 g Dinitril *XI* in 100 ccm konz. Schwefelsäure, lässt über Nacht bei Raumtemperatur stehen, gießt vorsichtig auf Eis und trennt den rotbraunen Niederschlag ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle blaßgelbe Kristalle vom Zers.-P. 236° . Ausb. nahezu quantitat. λ_{\max} ($\log \epsilon$) (in Äthanol): $359 \text{ m}\mu$ (4.23).

$C_5H_4N_2O_2S_3$ (220.3) Ber. C 27.26 H 1.83 N 12.71 S 43.66
Gef. C 27.32 H 1.99 N 12.70 S 43.22

1.3-Dithiol-on-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diamid (XIV) wurde wie vorstehend durch Hydrolyse des Dinitrils *XII* gewonnen. Ausb. quantitat., farblose Nadeln vom Zers.-P. 188° . λ_{\max} ($\log \epsilon$) (in Äthanol): 220 (3.87), 254 (3.63), $294 \text{ m}\mu$ (3.48).

$C_5H_4N_2O_3S_2$ (204.2) Ber. C 29.41 H 1.97 N 13.71 S 31.41
Gef. C 29.75 H 2.05 N 13.73 S 31.80

1.3-Dithiol-thion-(2)-dicarbonsäure-(4.5) (XV): 5.0 g des Amids *XIII* werden mit 100 ccm 20-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisiert *XV*. Ausb. 2.5 g (50 % d. Th.), lockeres, gelbes Kristallpulver (Toluol) ohne definierten Schmp. λ_{\max} ($\log \epsilon$) (in Äthanol): $362 \text{ m}\mu$ (4.14).

$C_5H_2O_4S_3$ (222.3) Ber. C 27.01 H 0.89 S 43.27 Gef. C 27.00 H 1.53 S 43.71

1.3-Dithiol-on-(2)-dicarbonsäure-(4.5) (XVI)

a) Man erhitzt 10 g der nachstehend beschriebenen Verbindung *XVII* 8 Stdn. mit 100 ccm 40-proz. Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen wird erschöpfend ausgeäthert. Ausb. 4.0 g (40 % d. Th.) farbloses Kristallpulver (Toluol) ohne charakteristischen Schmp.

b) Durch Entschwefelung von 1.0 g Thion *XV* mit 2 g *HgO*, 5 g Acetanhydrid und 10 ccm Wasser, wie oben beschrieben, Ausb. 0.4 g (44% d. Th.). Identität durch Spektrenvergleich. λ_{\max} (log ϵ) (in Äthanol): 223 (3.83), 301 m μ (3.69).

$C_5H_2O_5S_2 \cdot H_2O$ (224.2) Ber. C 26.79 H 1.79 S 28.57 Gef. C 26.81 H 2.17 S 28.64

1.3-Dithiol-on-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester (XVII)

a) Aus der Dicarbonsäure *XVI* mit *Diazomethan*. Ausb. fast quantitat., farblose Nadeln vom Schmp. 70° (Methanol). Mit dem nach b) erhaltenen Ester nach Misch-Schmp. und Spektren identisch.

b) Aus der bei der Umsetzung von *XV* mit *Diazomethan* erhaltenen Verbindung (Schmp. 107°) durch Entschwefelung mit *HgO*/Acetanhydrid. Ausb. beim Einsatz von 0.1 Mol 60% d. Th., Schmp. 70° (Methanol oder Vak.-Sublimation). λ_{\max} (log ϵ) (in Äthanol): 256 (3.61), 294 m μ (3.67).

$C_7H_6O_5S_2$ (234.2) Ber. C 35.89 H 2.56 S 27.38 Gef. C 35.81 H 2.94 S 27.87

1.3-Dithiol-on-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-monoamid (XVIII) gewann man aus 10 g *XIV* und 100 ccm 20-proz. Schwefelsäure durch 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Beim Abkühlen kristallisierte das *Monohydrat* von *XVIII* in langen, farblosen Spießen nahezu quantitat. aus. Schmp. 218°.

$C_5H_3NO_4S_2 \cdot H_2O$ (223.2) Ber. C 26.90 H 2.24 N 6.37 S 28.70
Gef. C 26.90 H 2.44 N 6.33 S 28.74

Bis-methylmercapto-maleinsäuredinitril (XIXb): 3.5 g *XI* bzw. 3.2 g *XII* werden zu einer Lösung von 1.5 g *Natriumhydroxid* in 50 ccm absol. Äthanol gegeben und 25 Stdn. stehen gelassen. Dann gibt man unter kräftigem Schütteln bei 0° langsam 5.6 g *Methyljodid* hinzu, kühlt auf 15° und saugt den Niederschlag ab. Schmp. 98° (Methanol), Ausb. aus *XI*: 69% d. Th., aus *XII*: 54% d. Th. Charakterisierung durch Misch-Schmp. und Spektrenvergleich mit authent. Material¹⁶⁾. λ_{\max} (log ϵ) (in Cyclohexan): 268 (3.58), 334 m μ (4.17).

Bis-methylmercapto-maleinsäureimid (XX): Zu einer Lösung von 0.8 g *Natriumhydroxid* in 50 ccm absol. Äthanol gibt man nach und nach 2.2 g *XIII* bzw. 2.0 g *XIV*. Nach etwa 2 Stdn. wird unter Eiskühlung und Schütteln langsam mit 2.9 g *Methyljodid* versetzt, bis -10° abgekühlt, abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert: gelbgrün fluoreszierende Nadeln vom Schmp. 103°. Ausb. 50% d. Th. λ_{\max} (log ϵ) (in Äthanol): 250 (3.84), 399 m μ (3.60).

$C_6H_7NO_2S$ (189.3) Ber. C 38.07 H 3.73 N 7.40 S 33.87
Gef. C 38.31 H 3.88 N 7.47 S 33.56

4.5-Dicyan-1.3-dithiol (XXI): 3.7 g *XIXa* und 5.5 g *Methylenjodid* werden 5 Stdn. in 50 ccm Dimethylformamid erhitzt. Danach gießt man auf 100 g Eis und zieht mehrmals mit Benzol aus. Nach Trocknen und Abdampfen des Benzols wird der Rückstand aus Wasser umkristallisiert: hellgelbe Nadelbüschel vom Schmp. 96° (Vorsicht!). Ausb. 1.2 g (39% d. Th.). λ_{\max} (log ϵ) (in Methanol): 267 (3.78), 383 m μ (3.93).

$C_5H_2N_2S_2$ (154.2) Ber. C 38.94 H 1.31 N 18.17 S 41.59
Gef. C 38.94 H 1.83 N 18.01 S 41.58