

This article was downloaded by:  
On: 30 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### DARSTELLUNG UND $\pi$ -ELEKTRONEN-STRUKTUR VON 1,2-DITHIOL-3-THIONOXIDEN [1,2-DITHIOL-3-YLIDEN-SULFINEN]

Hans Behringer<sup>a</sup>; Eike Meinetsberger<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstraße 23, München 2

**To cite this Article** Behringer, Hans and Meinetsberger, Eike(1981) 'DARSTELLUNG UND  $\pi$ -ELEKTRONEN-STRUKTUR VON 1,2-DITHIOL-3-THIONOXIDEN [1,2-DITHIOL-3-YLIDEN-SULFINEN]', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 12: 1, 115 – 122

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648108078295

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078295>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## DARSTELLUNG UND $\pi$ -ELEKTRONEN-STRUKTUR VON 1,2-DITHIOL-3-THIONOXIDEN [1,2-DITHIOL-3-YLIDEN-SULFINEN]

HANS BEHRINGER und EIKE MEINETSBERGER

(Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstraße 23, D-8000 München 2)

(Received May 15, 1981)

1,2-Dithiole-3-thiones **1** give by careful oxidation with peracids the corresponding 1,2-dithiole-3-thione-S-oxides **5**. Hitherto always only one of the possible stereoisomeric Z- or E-forms could be isolated.

A comparative study of the  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spectra of the sulfine **5a** with the trithione **1a**, resp. of **5c** with **1c**, illustrates that the sulfinyl-group in contrast with the thiocarbonyl-sulfur will increase the electrodensity in the heteroring.

1,2-Dithiol-3-thione **1** gehen bei der vorsichtigen Oxidation mit Persäuren in die zugehörigen 1,2-Dithiol-3-thion-S-oxide **5** über. Bisher wurde jeweils nur eine der beiden möglichen stereoisomeren Z- oder E-Formen isoliert.

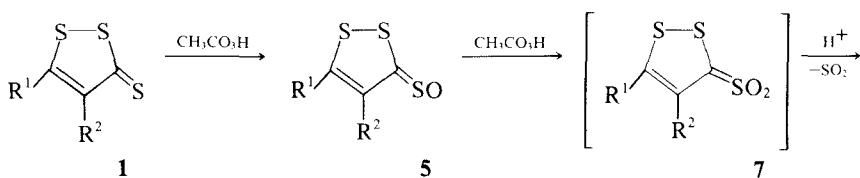
Vergleichende  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Befunde am Sulfin **5a** mit dem Trithion **1a** bzw. von **5c** mit **1c** belegen, daß die Sulfinyl-Gruppe gegenüber dem Thiocarbonyl-Schwefel in den **1** die Elektronendichte im Heteroring erhöht.

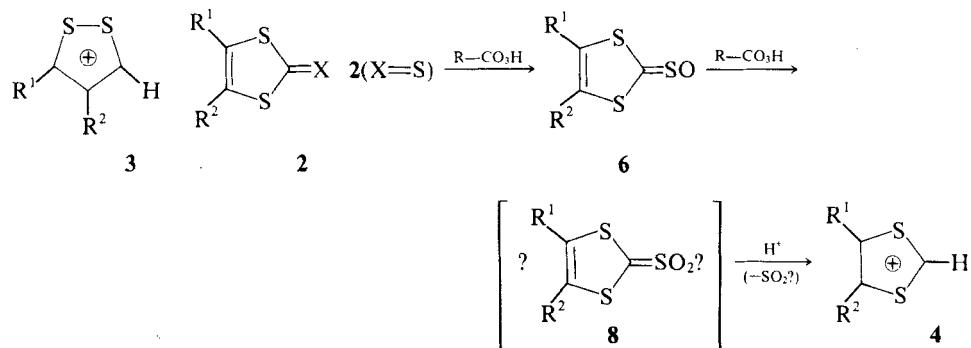
Veranlaßt durch eine jetzt zu unserer Kenntnis gelangten Vorläufigen Mitteilung von S. Tamagaki, K. Hotta und S. Kozuka, "Sulfines in the Oxidation of 1,2-Dithiole-3-thiones",<sup>1</sup> berichten wir über unsere bereits 1978 abgeschlossenen Untersuchungen<sup>2</sup> zum gleichen Gegenstand.

### EINLEITUNG

Man nimmt an, daß bei der (präparativ genutzten) Persäure-Oxidation von 1,2-Dithiol-3-thionen (1,2-Trithionen) **1**<sup>3</sup> und 1,3-Dithiol-2-thionen **2**(X=S)<sup>4,5</sup> zu den entsprechenden 1,2- und 1,3-Dithiolium-Kationen **3** und **4** zunächst Thion-S-oxide **5** bzw. **6** entstehen. Sie sind der Stoffklasse der "Sulfine" zuzurechnen.<sup>6</sup> Aus der nächsthöheren Oxidationsstufe, den "Sulfenen" **7** bzw. **8**, sollen dann durch  $\text{SO}_2$ -Eliminierung und Protonenaufnahme die Kationen **3** bzw. **4** hervorgehen (Schema 1).

Schema 1





Als einziger Vertreter eines Dithiolthion-S-oxids war s.Z. nur das erstmals von E. Klingsberg<sup>5</sup> erhaltene 4,5-Dicyano-1,3-dithiol-2-thionoxid **6** ( $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CN}$ ) bekannt.<sup>7</sup> Es erwies sich jedoch resistent gegen überschüssige Persäure, was dem Einfluß der stark elektronenziehenden Substituenten angelastet wurde. Die experimentelle Bestätigung, daß die Sulfinstufe **6** bei der erwähnten Darstellung der Kationen **4** aus 1,3-Trithionen **2** durchlaufen wird, konnte deshalb nicht erbracht werden.

### 1. DARSTELLUNG DER 1,2-DITHIOL-3-THON-S-OXIDE **5**

Arbeitet man bei der Persäureoxidation der 1,2-Trithione **1** mit nur *einem* Äquivalent von z.B. Peressigsäure in Benzol (statt in Aceton, das sich als Solvens bei der Gewinnung der Dithioliumsalze bewährt hat) oder von m-Chlorperbenzoësäure in Methylchlorid (auch Essigester ist geeignet) bei Zimmertemperatur, gegebenenfalls unter Eiskühlung, so läßt sie sich tatsächlich auf der Stufe des Sulfins **5** anhalten: Tabelle I.

Alle Thion-S-oxide wurden durch Säulenchromatographie (SC) an Kieselgel gereinigt. Die Kristalle sind vergleichsweise von einem tieferen Rot als die der entsprechenden Ausgangs-Trithione. Im UV-Spektrum (Ethanol) des Sulfins **5g** z.B. ist das längstwellige Maximum gegenüber dem im Spektrum von **1g** um 14 nm (von 430 nach 444 nm) bathochrom verschoben.

Die Lagerbeständigkeit der Sulfine **5** ist sehr unterschiedlich und hängt stark von den Substituenten und dem Reinheitsgrad ab. (Siehe Experimenteller Teil).

Am Beispiel des Sulfins **5g** konnte jetzt für die 1,2-Trithion-Reihe sichergestellt werden, daß die Sulfin-Zwischenstufe mit überschüssiger 40-prozentiger Peressigsäure glatt zum Hydrogensulfat von **3g** (74%) weiterregaiert.

TABELLE I  
1,2-Dithiol-3-thionoxide **5** aus 1,2-Trithionen **1**

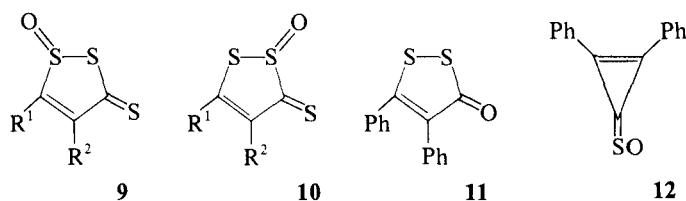
Sulfine	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Lösungsmittel	Oxidationsmittel	Ausbeuten (%)
<b>5a</b>	H	H	Essigester	m-Chlor-perbenzoësäure	47–48
<b>5b</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	m-Chlor-perbenzoësäure	44
<b>5c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	m-Chlor-perbenzoësäure	30
<b>5d<sup>a</sup></b>	—CH=CH—CH=CH—		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	40-prozentige Peressigsäure	15
<b>5e</b>	Ph	H	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	40-prozentige Peressigsäure	35
<b>5f</b>	Ph	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	40-prozentige Peressigsäure	57
<b>5g</b>	Ph	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	40-prozentige Peressigsäure	69–74

<sup>a</sup> IR-Daten und Zers.-P. von **5d** unterscheiden sich deutlich gegenüber den von Verbindung III von S. Tamagaki *et al.*<sup>1</sup> Möglicherweise liegen verschiedene diastereoisomere Formen vor.

## 2. ZUR STRUKTUR DER SULFINE 5

**2.1 Die Verbindungen weisen in ihren Infrarotspektren** charakteristische, intensive Banden zwischen 982 und 945 cm<sup>-1</sup> auf, die in den Spektren der betreffenden 1,2-Trithione **1** fehlen und die der Sulfin-Gruppierung zugeordnet werden können. In diesem Bereich absorbieren auch die Thionoxide aus den 1,3-Dithiol-2-thionen **2** ( $R^1=R^2=CN$ ) und **2** ( $R^1=H, R^2=Ph$ ).<sup>8</sup> Andererseits fehlen in den IR-Spektren der Thionoxide **5** die Banden, die gewöhnlich den Thiocarbonyl-Schwingungen der 1,2-Trithione **1** ( $\nu_{C=S}=1173-1130\text{ cm}^{-1}$ ) zugeschrieben werden.

Letzterer Befund spricht auch gegen die für die Verbindungen **5** ad hoc möglichen Strukturformeln **9** und **10** mit Thiocarbonyl-Funktion.

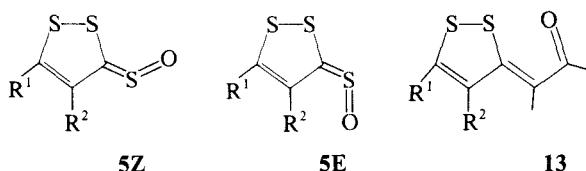


Struktur **9** verträgt sich auch schlecht mit dem Faktum der Weiteroxidation zu den Kationen **3**. Bei **10** müßte man zumindest die Möglichkeit einer vorgeschalteten "Ringtautomerie" **10**  $\rightleftharpoons$  **5** annehmen. Ein weiteres Argument *gegen* beide Strukturen **9** und **10** ist die bemerkenswerte Tatsache, daß z.B. **5g** kein Addukt mit Quecksilber (II)chlorid gibt. Diese andererseits für Thiocarbonylverbindungen und speziell für 1,2-Trithione typische Bildung schwerlöslicher HgCl<sub>2</sub>-Addukte kann deshalb dazu verwendet werden um z.B. das Sulfin **5g** bei seiner Darstellung von etwa nicht umgesetztem 1,2-Dithiolthion **1g** abzutrennen.

Auch das *Massenspektrum* des Diphenylderivats **5g** spricht eher für den vorgeschlagenen Strukturtyp **5**:

Neben dem Molekül-Ion ( $m/e = 302, 100\%$ ) tritt noch der Ionen-Peak des Trithions **1g** ( $m/e = 286, 31\%$ ) zusammen mit dem des entsprechenden 1,2-Dithiol-3-ons **11** ( $m/e = 270, 6.5\%$ ) auf sowie die betreffenden Peaks, welche nach dem bekannten Schema ihres Zerfalls<sup>9</sup> zu erwarten sind. Man registriert ferner das Benzoylkation,  $PhC=O^+$ , ( $m/e = 105, 18\%$ ) und das des Cyclopropenthion-S-oxids **12<sup>+</sup>** ( $m/e = 238, 4\%$ ).

**2.2 Hinweise für das Auftreten von Z(syn)- und E(anti)-isomeren Sulfinen<sup>10</sup>** (Formeln **5Z** und **5E**) in der 1,2-Dithiol-3-thionoxid-Reihe haben sich bisher *nicht* ergeben.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5a**, aufgenommen bei -50°C in CDCl<sub>3</sub>, zeigt nur eine sehr geringfügige temperaturabhängige Veränderung der chemischen Verschiebung der Protonensignale, verglichen mit dem bei -10°C registrierten Spektrum. Insbesonders findet man *keine* Verbreiterung oder gar Aufspaltung des Signals

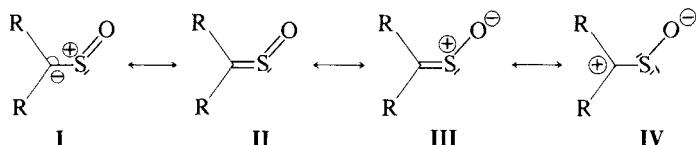
für das Proton in 4-Stellung, wie man es beim Einfrieren der Rotation bzw. Inversion der Sulfingruppe erwarten sollte. Auch bei der Chromatographie der Verbindungen **5** haben sich bisher keinerlei Andeutungen für das Vorkommen von Isomeren ergeben.

Bei den 1,2-Dithiol-3-thion-S-oxiden **5** hat man es somit nur mit einer, wohl der stabileren, Form zu tun. Möglicherweise handelt es sich dabei um die Z-Isomeren.

Wenn auch die Geometrie der Sulfine **5Z** bzw. **5E** nicht direkt mit der der 3-(Oxoethyliden)-1,2-dithiole **13** vergleichbar ist, sei hier doch der Hinweis erlaubt, daß auch bei diesen für gewöhnlich nur die eine Form, die Z-Form (entsprechend Formel **13**), existiert. E-Isomere können nur kurzzeitig photochemisch erhalten werden.<sup>11</sup>

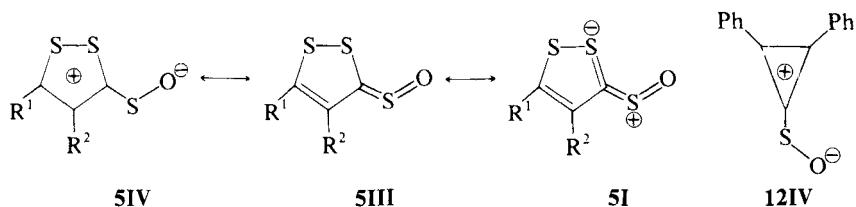
### 2.3 $\pi$ -Elektronen-Struktur der 1,2-Dithiol-3-thion-S-oxide

Nach einer einfachen HÜCKEL-Kalkulation<sup>12</sup> für die Sulfin-Gruppierung kommt von den vier Grenzstrukturen **I-IV** nur der Struktur **III** mit stark positiv geladenem Schwefelatom und stark negativem O-Atom das größte Gewicht zu; auch Struktur **I** ist beteiligt, da der Kohlenstoff eine schwach negative Ladung aufweist.



Zu einem ähnlichen Resultat gelangt eine (SCF/CNDO-MO-Rechnung).<sup>13</sup> Die C/S-Bindung besitzt danach hohen Doppelbindungs-Charakter; Struktur **IV** mit Elektronen-Sextett spielt dagegen (wie auch bei der vorherigen Rechnung vorausgesetzt wurde) nur eine unbedeutende Rolle. Dieses Strukturbild wird durch eine neuere LCAO/SCF-MO-Rechnung<sup>14</sup> sowie durch das Photoelektroenenspektrum des kurzlebigen Stammkörpers der Reihe ( $R=H$  in den Formeln)<sup>15</sup> bestätigt.

Gerade im Falle der 1,2-Dithiol-Sulfine **5** ist man aber auf den ersten Blick geneigt einer **IV** entsprechenden 1,2-Dithioliumsulfenat-Struktur **5IV** den Vorzug zu geben, denn eine positive Ladung an  $C_3$  sollte ja über den ganzen 1,2-Dithiol-Ring hinweg delokalisiert werden und somit der Entstehung des energetisch besonders begünstigten aromatischen 1,2-Dithioliumkation-Systems<sup>16</sup> Vorschub geleistet werden können.



Analog hatten bereits J. W. Lown und T. M. Maloney<sup>17</sup> für das von ihnen hergestellte, sehr empfindliche Diphenylcyclopropenthion-S-oxid **12** gefolgt, daß dieses Sulfin als Diphenylcyclopropeniumsulfenat **12IV** vorliegt. Denn eine Elektronenabgabe an den Dreiring (vgl. Grenzformel **I** bzw. **II**) würde umgekehrt einer Destabilisierung gleichkommen: Es würde eine "antiaromatische Cyclopropenion-Struktur" resultieren. Bei dieser Betrachtungsweise muß man für das Cyclopropen-System also zwangsläufig der Sulfinyl-Gruppe Elektronen-Acceptor-Eigenschaften zuerkennen.

Für die 1,2-Trithion-S-oxide haben wir versucht mit Hilfe des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **5a** und **5c** sowie für **5a** auch des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums Aufschluß über den elektronischen Charakter der SO-Gruppe zu bekommen.

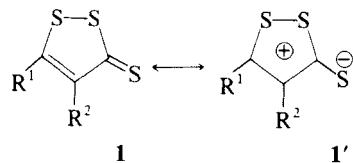
Eine starke Beteiligung der 1,2-Dithioliumsulfenat-Struktur **5IV** am Grundzustand der Thionoxide **5** sollte sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in der chemischen Verschiebung der Ringprotonen von **5a** und **5c** kundtun. Die Protonen-Signale sollten genauso wie die der zugehörigen 1,2-Dithiolium-Kationen **3a** und **3c** verglichen mit denen der entsprechenden 1,2-Trithione **1a** bzw. **1c** bei tieferem Feld auftreten. Dies ist aber *nicht* der Fall. Wie Tabelle II zeigt, erscheinen die Signale der Ringprotonen von **5a** und **5c** sogar bei *höherem* Feld als die der betreffenden 1,2-Trithione **1a** und **1c**.

TABELLE II

Chemische Verschiebung der *Ringprotonen* der Verbindungen **1a**, **3a** und **5a** bzw. **1c** und **5c** sowie der *Ringkohlenstoffatome* von **1a** und **5a**

Verbindung	Chemische Verschiebung von $\text{H}^1$	Chemische Verschiebung von $\text{H}^2$	(ppm)	Lösungsmittel
<b>1a</b>	8.30	7.15		$\text{CDCl}_3$
<b>3a</b>	10.70	8.73		$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
<b>5a</b>	7.70	7.05		$\text{CDCl}_3$
	$\text{H}^1$	Methylprotonen		
<b>1c</b>	8.27	2.23		$\text{CDCl}_3$
<b>5c</b>	7.50	2.12		$\text{CDCl}_3$
	$\text{C}_3$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$	
<b>1a</b>	216.36	139.96	154.82	$\text{CDCl}_3$
<b>5a</b>	207.47	119.39	143.29	$\text{CDCl}_3$

Diese NMR-spektroskopischen Befunde lassen den Schluß zu, daß die Sulfinyl-Gruppe Elektronen an den 1,2-Dithiolring abgibt, also umgekehrt wie der Thionschwefel bei den 1,2-Trithionen (vgl. **1**  $\leftrightarrow$  **1'**) als Elektronen-*Donor* wirksam ist. Dies ist leicht erklärlich mit der Anwesenheit der Schwefelatome im Ring und deren



Tendenz zur Oktettüberschreitung, wodurch ein Elektronen-Überschuß im Ring toleriert werden kann (vgl. oben Formel **5I**).

Es erscheint lohnend die hier angeschnittene Frage der relativen Polarisierbarkeit der C/S-Bindung in Sulfinen und Thionen an noch anderen geeigneten Paaren von Modellverbindungen zu studieren.

Dem FONDS der CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für eine Sachbeihilfe.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in der Kapillare mit dem Apparat nach Dr. TOTTOLI der Firma BÜCHI bestimmt; sie sind nicht korrigiert.

Die benutzten physikalischen Geräte und die chromatographischen Verfahren sind in (2) angegeben.

**1) 3*H*-1,2-Dithiol-3-thion-S-oxid 5a**

Zu 0.67 g (5.0 mmol) **1a** in 20 ml Essigester wurden unter guter Eiskühlung innerhalb von 20 Min. portionsweise 1.23 g (5.0 mmol) 70-proz. m-Chlorperbenzoësäure gegeben, wobei ein brauner flockiger, vermutlich polymerer Niederschlag entstand. Das Reaktionsgemisch wurde nun durch SC (Kieselgel/Essigester; Säulendurchmesser 4 cm, Säulenvolumen 200 ml) aufgetrennt. Nacheinander wurden aus dem Durchlauf isoliert:

1. (rot): 1.44 g m-Chlorbenzoësäure + nicht umgesetztes **1a**
2. (rot): 0.35 g (47%) **5a**

**5a** ist auf der Säule bei Raumtemp. stabil, das Eluat muß jedoch in einer auf  $-5^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten, mit Trockenrohr versehenen Vorlage aufgefangen werden. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abgedampft, wobei der Kolben mit der Sulfinlösung in Eiswasser taucht: Leuchtend rote Kristalle, die sich bei Raumtemp. rasch zersetzen; unter  $\text{N}_2$  aufbewahrt bleiben sie maximal 1 Stde. unverändert. Zers.-P. bei raschem Aufheizen  $45^{\circ}\text{C}$ .

Ein weiterer Versuch mit halbem Ansatz ergab eine Ausbeute von 48%.

Für die Herstellung von **5a** erwies sich die geschilderte Durchführungsform den w.u. beschriebenen Verfahren für die Gewinnung der übrigen Sulfine **5** als überlegen. Sie dürfte deshalb auch bei deren Synthesen zu höheren Ausbeuten führen.

**5a:**

IR ( $\text{CS}_2$ ): 1055 (m), 990 (s) (Sulfin), 859 (s), 780 (w), 720 (w)  $\text{cm}^{-1}$

IR (KBr): 1040,965 (s) (Sulfin)

MS (70eV):  $m/e = 150(100\%, \text{M}^+)$ , 134(100%,  $\text{M}^+-\text{O}$ ), 118(16%,  $\text{M}^+-\text{S}$ ), 102(68%,  $\text{M}^+-\text{SO}$ ), 76 (63%,  $\text{CS}_2^+$ ), 69(74%,  $\text{HC}\equiv\text{C}-\dot{\text{C}}=\text{S}$ ) 58(33%,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}^+$ ), 44(79%,  $\text{CS}^+$ )

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): siehe Tab. II.

**2) 4-Methyl-3*H*-1,2-dithiol-3-thion-S-oxid 5b**

0.74 g (5.0 mmol) **1b** in 20 ml Methylenchlorid gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 1.83 g (7.4 mmol) 70-proz. m-Chlorperbenzoësäure versetzt. Nach einer halben Stde. wurde filtriert und die Lösung an Kieselgel adsorbiert. Nachdem sich das Methylenchlorid verflüchtigt hatte, wurde das Adsorbt mit dem Sulfin auf eine Kieselgel-Säule geschichtet und dann mit Essigester eluiert:

1. Zone (rot): 300 mg **1b** + m-Chlorbenzoësäure
2. Zone (rot): 400 mg (44%) **5b**

Nach dem Endampfen des Essigesters i.Vak.: rote Nadeln, die ab  $65^{\circ}\text{C}$  unter Gelbfärbung sintern; Zers.-P.  $83-84^{\circ}\text{C}$  bei langsamem,  $95^{\circ}\text{C}$  bei schnellem Aufheizen.

**5b:**

IR (KBr): 893 (s), 988 (s)  $\text{cm}^{-1}$  (Sulfin)

$\text{C}_4\text{H}_4\text{OS}_3$  (164.3) Ber. C 29.35 H 2.45 S 58.56  
Gef. C 29.87 H 2.47 S 57.89

**3) 4,5-Dimethyl-3*H*-1,2-dithiol-3-thion-S-oxid 5c**

0.81 g (5.0 mmol) **1c** in 20 ml eiskaltem Methylenchlorid wurden langsam mit einer Suspension von 1.23 g (5.0 mmol) m-Chlorperbenzoësäure in 5 ml Methylenchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde nun in wenig Essigester aufgenommen, wobei geringe Mengen eines violetten Festkörpers ungelöst blieben. SC wie bei 1) lieferte 270 mg (30%) rotes **5c**. IR (KBr): 945 (s)  $\text{cm}^{-1}$  (Sulfin)

Das Produkt zersetzte sich bevor es weiter charakterisiert werden konnte.

**4) 3*H*-1,2-Benzodithiol-3-thion-S-oxid 5d**

1.84 g (10.0 mmol) **1d** wurden in 50 ml Benzol gelöst. Unter Eiskühlung wurde solange 40-proz. Peressigsäure zugetroffen bis das Benzotriithion zum größten Teil abreaktiert hatte, was dünnenschichtchromatographisch verfolgt wurde (während das Triithion an Kieselgel in Benzol schnell wandert, bleibt das Sulfin am Startfleck hängen). Nach beendeter Zugabe wurde 10 Min gerührt, dann eingeeignet und an einer Kieselgel-Säule chromatographiert: Zuerst wurde mit Benzol nicht umgesetztes **1d** eluiert, anschließend das Lö-

sungsmittel aus der Säule gesaugt und die oberste braune Zone (polymeres Material) vorsichtig abgehoben (das Kieselgel soll dabei noch leicht mit dem Lösungsmittel befeuchtet sein). Nun konnte das Sulfin mit Aceton eluiert werden. Das Eluat wurde i.Vak. eingedampft: 0.31 g (15%) rote Kristalle, Zers.-P. 123–124, 5°C. Nur in reinem Zustand und im Kühlschrank längere Zeit lagerfähig.-Zers.-P. nach Lit.<sup>1</sup>: 105–108°C.

**5d:**

IR (KBr): 982,972 (s)  $\text{cm}^{-1}$  (Sulfin).-nach Lit.<sup>1</sup>: 1080,1060  $\text{cm}^{-1}$   
 $\text{C}_7\text{H}_4\text{OS}_3$  (200.3) Ber. C 41.97 H 2.01  
 Gef. C 42.31 H 2.15

**5) 5-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion-S-oxid 5e**

Ansatz: 4.20 g (20.0 mmol) **1e** in 100 ml Benzol  
 Durchführung: Analog 4)

Das durch SC erhaltene **5e** wurde aus Chloroform umkristallisiert: 1.60 g (35%) dunkelrote Kristallnadeln, Zers.-P. 89°C (ab 51°C Gelbfärbung).

**5e:**

IR (KBr): 982,972,962  $\text{cm}^{-1}$  (Sulfin)  
 $\text{C}_9\text{H}_6\text{OS}_3$  (226.3) Ber. C 47.76 H 2.68 S 42.50  
 Gef. C 47.81 H 2.74 S 42.72

**6) 4-Methyl-5-phenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion-S-oxid 5f**

Ansatz: 1.12 g (5.0 mmol) **1f** in 15 ml Benzol  
 Durchführung: Analog 4)

Das bei der SC erhaltene Produkt wurde aus Ethanol/Methylenchlorid umkristallisiert: 0.68 g (57%) rote Nadeln, Zers.-P. 138°C.

IR (KBr): 945 (s)  $\text{cm}^{-1}$  (Sulfin)  
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}_3$  (240.4) Ber. C 49.98 H 3.36 S 40.03  
 Gef. C 49.94 H 3.35 S 39.90

**7a)** Die Darstellung des 4,5-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion-S-oxids **5g** wurde bereits beschrieben: Liebigs Ann. Chem. **1981**, 172G.

IR (KBr): 977,963 (s)  $\text{cm}^{-1}$  (Sulfin)

UV-Spektrum (Ethanol): Lage der längstwelligen Bande 444 nm **7b**) Oxidation von **5g** mit Peressigsäure zum Hydrogensulfat von **3g**: 0.30 g (1.0 mmol) **5g** wurden in 10 ml Benzol zu 0.26 g (74%) **3g** (Anion:  $\text{HSO}_4^-$ ) oxidiert:

Dazu wurde die benzolische Lösung des Thionoxids unter Eiskühlung langsam mit einem Überschuß 40-proz. Peressigsäure versetzt, sodaß die Temp. nicht über 30°C stieg. Aus der hellgelben Lösung schied sich das Salz zunächst als hellgelbes Öl ab. Nach 2 Std. wurde abdekantiert und das Öl in Ethanol aufgenommen. Nach kurzer Zeit schieden sich hellgelbe, verfilzte Nadeln ab. Durch Zusatz von Ether wurde die Kristallisation vervollständigt: Fahlgelbe Nadeln (Methanol), die sich an der Luft gelb färben, Schmp. 81–83°C. Das Produkt enthält ein Mol Methanol gebunden.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_3$  CH<sub>3</sub>OH (384.5) Ber. C 49.98 H 4.19 S 25.02  
 Gef. C 50.00 H 4.19 S 25.31

## LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. Chemistry Letters (The Chemical Society of Japan) 1980, 619 [C.A. 73, 204 506z (1980)].
2. H. Behringer und E. Meinetsberger, *Liebigs Ann. Chem.* 1981 (10), 172G.
3. E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2934 (1961).
4. E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3410 (1962).
5. E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5290 (1964).
6. W. A. Sheppard und J. Dieckmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1891 (1964); B. Zwanenburg und J. Strating, *Quart. Rep. on Sulfur Chem.*, **5**, 79 (1970).
7. Inzwischen wurde auch das 4-Phenyl-Derivat **6**(R<sup>1</sup>=H,R<sup>2</sup>=Ph) hergestellt: F. Boberg, U. Puttins und G.-H. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.*, 689, 1979.

8. Für **6**(R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CN): 933 cm<sup>-1</sup>(KBr ?) <sup>5</sup>; 993 cm<sup>-1</sup> (KBr) <sup>vgl. 7</sup>; für **6** (R<sup>1</sup>=H,R<sup>2</sup>=Ph): 988 cm<sup>-1</sup> (KBr) <sup>vgl. 7</sup>
9. C. Th. Pedersen und J. Møller, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 250 (1972).
10. Z. B. J. F. King und T. Durst, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2676 (1963); *Can. J. Chem.*, **44**, 819 (1966); J. Strating, L. Thijss und B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim.*, **86**, 577 (1967); **90**, 614 (1971); A. Tangermann und B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.*, **79**, (1973); *Rec. Trav. Chim.*, **96**, 196 (1977); S. Gheretti, L. Lunazzi, G. Maccagnani und A. Mangini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 834, (1969).
11. R. Gleiter und R. Gygax, *Topics in Current Chem.*, **63**, 49 (1976) Springer Vlg. Berlin-Heidelberg-New York; hier Literaturnachweis.
12. B. Zwanenburg, L. Thijss und J. Strating, *Rec. Trav. Chim.*, **86**, 577 (1967).
13. J. P. Snyder und D. N. Harpp, *Int. J. of Sulfur Chem.*, **2A**, 187 (1972).
14. E. Flood und J. E. Boggs, *J. Mol. Structure*, **34**, 147 (1976).
15. E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus und B. Solouki, *Angew. Chem. Intern. Edn.*, **15**, 383 (1976).
16. C. Th. Pedersen, *Sulfur Rep.*, **1** (1)1 (1980).
17. J. Org. Chem., **35**, 1716 (1970).