

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>

### ALKYLLIERUNGS, UND ARYLLIERUNGSREAKTIONEN MIT GEMINALEN DITHIOLATEN

W. -D. Rudorf<sup>a</sup>; M. Augustin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg, Deutsche Demokratische Republik

**To cite this Article** Rudorf, W. -D. and Augustin, M.(1981) 'ALKYLLIERUNGS, UND ARYLLIERUNGSREAKTIONEN MIT GEMINALEN DITHIOLATEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 9: 3, 329 — 335

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648108078258

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078258>

### 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.

## ALKYLIERUNGS- UND ARYLIERUNGSREAKTIONEN MIT GEMINALEN DITHIOLATEN

W.-D. RUDORF und M. AUGUSTIN

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-402 Halle (Saale),  
Weinbergweg 16, Deutsche Demokratische Republik.*

(Received March 31, 1980)

Acylacetonitrile **1** reagieren mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Natriumhydrid zu den Dinatriumsalzen **2**. Behandlung von **2** mit einem Alkylierungsreagens ergibt die offenkettigen oder cyclischen Acyl-cyanketen-S,S-acetale **3**, **4**, **8** bzw. **10**. Arylierung zu **11** gelingt mit 2,4-Dinitrochlorbenzen. Fügt man zu **2** nur ein Äquivalent Methyljodid hinzu und säuert das Reaktionsgemisch an, so entstehen die monoalkylierten Verbindungen **7**, während  $\beta$ -Hydroxythioanilide **12** durch Umsetzung von **1** mit Phenylisothiocyanat zugänglich sind. Ein Vergleich der  $\delta$ -Werte zeigt, daß in **7** und **12** der gleiche Typ für die Chelatisierung des Protons der OH-Gruppe vorliegt.

Acyl acetonitriles **1** react with carbon disulfide in the presence of sodium hydride to give disodium salts **2**. Treatment of **2** with an alkylation reagent yields the open chain or cyclic acyl cyanketene S,S-acetals **3**, **4**, **8** and **10**, respectively. Arylation to **11** is successful with 2,4-dinitro-chlorobenzene. Adding only one equivalent of methyl iodide to **2** and acidifying the reaction mixture lead to the monoalkylated compounds **7**, whereas  $\beta$ -hydroxythioanilides **12** are available by reaction of **1** with phenyl isothiocyanate. A comparison of the  $\delta$ -values shows that there exists the same type of the proton's chelation of the OH-group in **7** and **12**.

In den sechziger Jahren untersuchten R. Gompper und Mitarb.<sup>1–3</sup> verstärkt Darstellungs- und Reaktionsmöglichkeiten von Keten-S,S-acetalen und lösten damit eine Vielzahl von Umsetzungen CH-acider Verbindungen mit Heterokumulen aus.

Wir fanden, daß sich die in den Acylacetonitrilen **1** vorhandene Methylengruppe mit Schwefelkohlenstoff am günstigsten in dem System Dimethylsulfoxid/Natriumhydrid zur Reaktion brigen läßt.<sup>4</sup>

Setzt man die intermediär entstehenden Dinatriumsalze **2** mit zwei Äquivalenten eines Alkylierungsmittels um, so bilden sich die Acyl-cyanketen-S,S-acetale **3**. Da die Reaktion in zwei Stufen verläuft, besteht die Möglichkeit, zwei verschiedene Alkylierungsmittel zu verwenden. In diesem Fall entstehen die unsymmetrisch alkylierten Verbindungen **6**; über einige Vertreter wurde bereits in anderem Zusammenhang berichtet.<sup>5</sup>

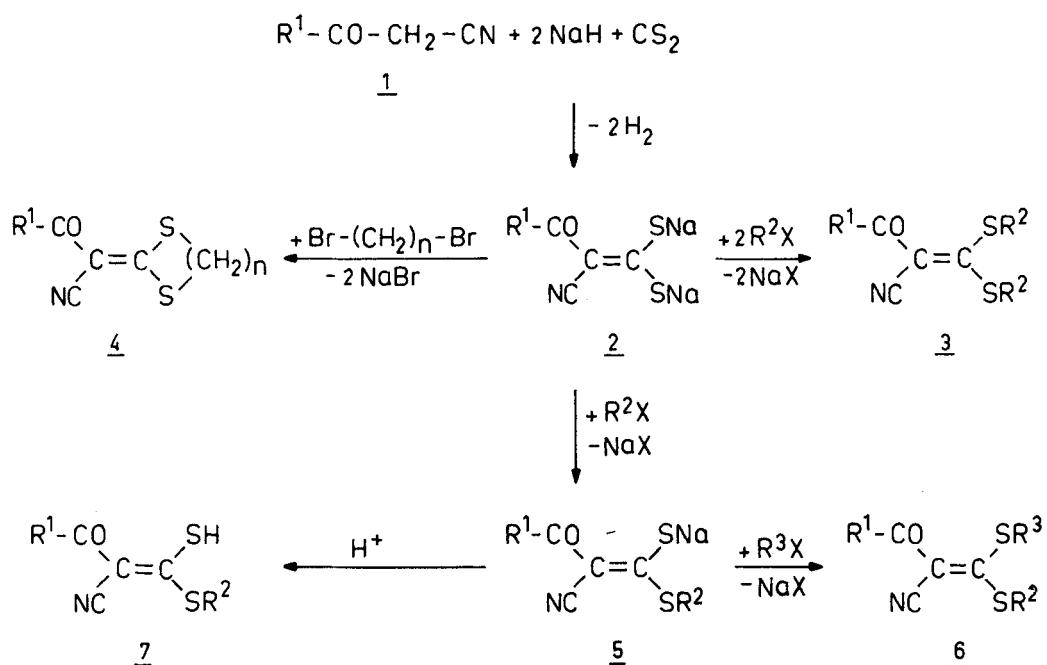
Werden dagegen zur Alkylierung  $\alpha,\omega$ -Dihalogenvorbindungen verwendet, wie 1,2-Dibromethan oder 1,3-Dibrompropan, so sind die [1,3-Dithiolan-(2)-yliden]- und [1,3-Dithian-(2)-yliden]-acylacetonitrile **4** erhältlich.

Aus den IR-Spektren sowohl der offenkettigen als auch der cyclischen Keten-S,S-acetale **3** und

**4** folgt, daß die Carbonylwellenzahlen etwa 60  $\text{cm}^{-1}$  tiefer als in den Acylacetonitrilen **1** liegen. Auch die durch die Cyangruppe hervorgerufenen Absorptionen sind deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Der Schwingung der Doppelbindung kann im allgemeinen eine starke und ziemlich breite Bande in dem Gebiet von 1430–1530  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Die veränderliche Position dieser Bande macht deutlich, daß sie durch Kopplung mit Nachbarschwingungen modifiziert ist. Bei analogen Verbindungen wurden ähnlich niedrige Frequenzen beobachtet.<sup>1,7</sup>

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **3a–i** weisen Singulets im Bereich um  $\delta = 2,50$  und  $\delta = 2,80$  ppm auf, die den beiden Methylthiogruppen entsprechen.

Läßt man das Dinatriumsalz **2a** ( $\text{R}^1:\text{C}_6\text{H}_5$ ) unter Erwärmen mit N-Phenyldichlormaleimid reagieren, so ist neben dem in 62 %iger Ausbeute isolierbaren 2-(Benzoyl-cyanmethylen)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonsäure-N-phenylimid **8** ein 1,4-Dithiinderivat **9** abtrennbar. Seine Bildung wird aufgrund der thermischen Instabilität von **2a** verständlich, das unter den angewandten Reaktionsbedingungen als Schwefeldonorator fungiert. **9** ist



### SCHEMA 1

**TABELLE I**  
**2-Acyl-3,3-bis-(alkylthio)-acrylnitrile 3a-i**

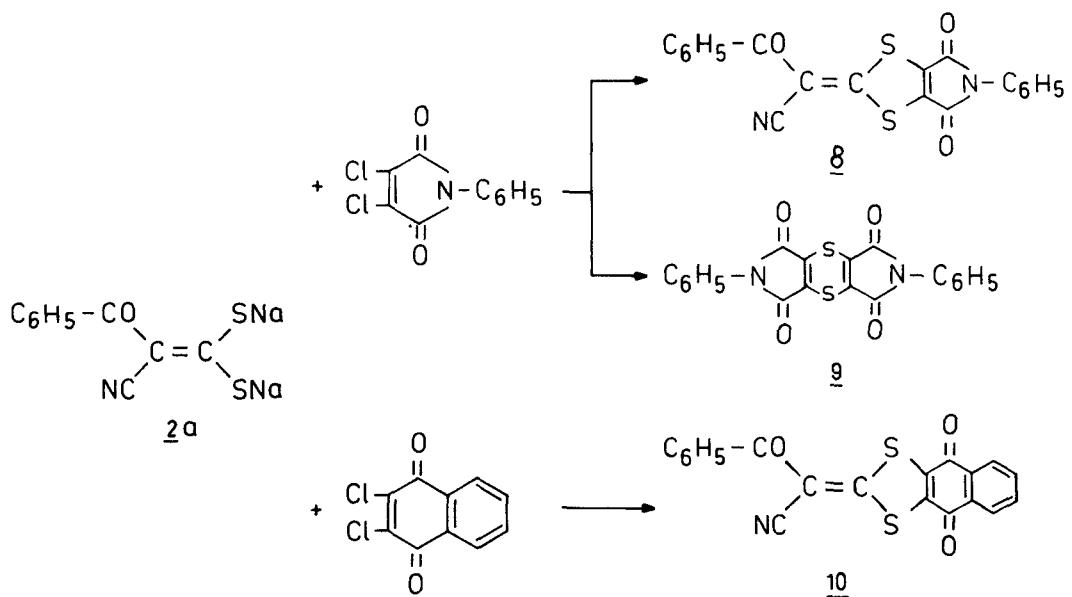
| 3 | R <sup>1</sup>                                     | R <sup>2</sup>                                 | Ausb.<br>% | Schmp.<br>(°C)     | Summenformel<br>(Mol.-Gew.)  | Analysen (%)<br>ber./gef. |              |              | IR in KBr<br>ν [cm <sup>-1</sup> ] |      | ¹H-NMR (in CDCl <sub>3</sub> )<br>δ [ppm]<br>SCH <sub>3</sub> (s) |  |
|---|--|--|------------|--------------------|--|---------------------------|--------------|--------------|------------------------------------|------|---|--|
|   |  |  |            |                    |  | C                         | H            | N            | CO                                 | CN   |   |  |
| a | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | CH <sub>3</sub>                                | 87         | 71–72 <sup>a</sup> | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NOS <sub>2</sub><br>(249.4)                | 57.79<br>57.57            | 4.45<br>4.42 | 5.62<br>5.45 | 1640                               | 2215 | 2.47<br>2.75  |  |
| b | 2—CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | CH <sub>3</sub>                                | 64         | 78–79              | C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(279.4)  | 55.89<br>56.14            | 4.69<br>4.79 | 5.01<br>5.08 | 1635                               | 2210 | 2.52<br>2.72  |  |
| c | 4—CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | CH <sub>3</sub>                                | 79         | 63–64              | C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(279.4)  | 55.89<br>55.80            | 4.69<br>4.70 | 5.01<br>4.80 | 1640                               | 2210 | 2.41<br>2.80  |  |
| d | 4—Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | CH <sub>3</sub>                                | 60         | 80–81              | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClNOS <sub>2</sub><br>(283.8)              | 50.79<br>50.81            | 3.55<br>3.63 | 4.94<br>4.96 | 1630                               | 2200 | 2.50<br>2.78  |  |
| e | 3,4—Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                                | 86         | 143–144            | C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NOS <sub>2</sub><br>(318.3) | 45.28<br>45.00            | 2.85<br>2.76 | 4.40<br>4.23 | 1640                               | 2205 | 2.53<br>2.92  |  |
| f |  | CH <sub>3</sub>                                | 75         | 97                 | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(239.3)   | 50.20<br>50.28            | 3.79<br>3.75 | 5.85<br>5.85 | 1615                               | 2210 | 2.55<br>2.78  |  |
| g |  | CH <sub>3</sub>                                | 46         | 95–96              | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NOS <sub>3</sub><br>(255.4)                 | 47.03<br>47.06            | 3.55<br>3.39 | 5.48<br>5.37 | 1610                               | 2210 | 2.50<br>2.75  |  |
| h |  | CH <sub>3</sub>                                | 69         | 105–106            | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NOS <sub>2</sub><br>(255.4)                | 56.43<br>56.56            | 6.71<br>6.70 | 5.48<br>5.21 | 1665                               | 2215 | 2.57<br>2.77  |  |
| i | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> | 63         | 88                 | C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NOS <sub>2</sub><br>(401.6)                | 71.78<br>71.55            | 4.77<br>4.80 | 3.48<br>3.29 | 1640                               | 2215 | 4.08 <sup>b</sup><br>4.38 <sup>b</sup>                            |  |

<sup>a</sup> Lit. Schmp.: 70–71°C<sup>6</sup>.

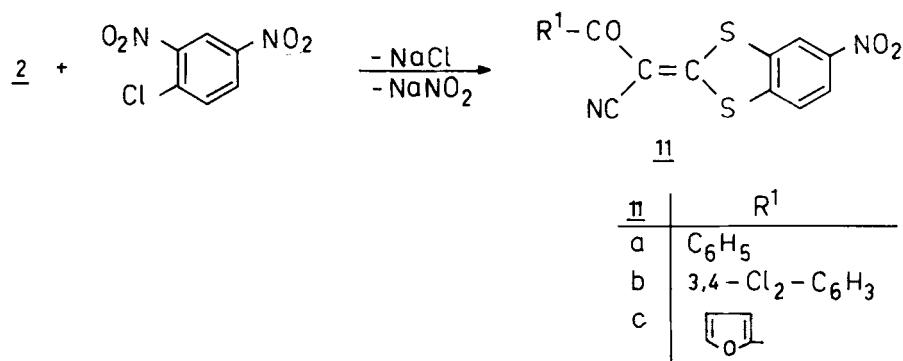
<sup>b</sup> SCH<sub>2</sub> (s).

TABELLE II  
[1,3-Dithiolan-(2)-yliden]- und [1,3-Dithian-(2)-yliden]-acylacetonitrile **4a-h**

| <b>4</b> | <b>R<sup>1</sup></b>                               | <b>n</b> | Ausb.<br>% | Schmp.<br>(°C) | Summenformel<br>(Mol.-Gew.)  | Analysen<br>C  | (%)<br>H     | ber./gef.<br>N | IR in Nujol<br>$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]<br>CO | CN   |
|----------|--|----------|------------|----------------|--|----------------|--------------|----------------|--|------|
| <b>a</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | 2        | 91         | 175–176        | C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NOS <sub>2</sub><br>(247.3)                 | 58.28<br>58.00 | 3.67<br>3.49 | 5.66<br>5.64   | 1630   | 2205 |
| <b>b</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | 3        | 64         | 120–121        | C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NOS <sub>2</sub><br>(261.4)                | 59.74          | 4.24         | 5.36           | 1630   | 2215 |
| <b>c</b> | 4—Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 2        | 42         | 196–197        | C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ClNOS <sub>2</sub><br>(281.8)               | 51.15          | 2.86         | 4.97           | 1630   | 2200 |
| <b>d</b> | 4—Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 3        | 38         | 159–160        | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> ClNOS <sub>2</sub><br>(295.8)              | 51.10          | 2.66         | 4.75           | 1625   | 2210 |
| <b>e</b> | 3,4—Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 2        | 62         | 203            | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> NOS <sub>2</sub><br>(316.2) | 45.58          | 2.23         | 4.43           | 1630   | 2205 |
| <b>f</b> | 3,4—Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 3        | 88         | 153            | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NOS <sub>2</sub><br>(330.2) | 45.72          | 2.24         | 4.29           | 1625   | 2200 |
| <b>g</b> |  | 2        | 69         | 193            | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(237.3)   | 50.62<br>50.81 | 2.97<br>2.90 | 5.90<br>5.87   | 1615   | 2205 |
| <b>h</b> |  | 3        | 73         | 135–136        | C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(251.3)   | 52.58<br>52.50 | 3.61<br>3.72 | 5.57<br>5.44   | 1615   | 2200 |



SCHEMA 2



identisch mit einer bereits von W. Draber<sup>8</sup> aus N-Phenyldichlormaleinimid und geeigneten Schwefeldonatoren synthetisierten Verbindung.

Verwendung von 2,3-Dichlornaphthochinon ergibt unter Austausch beider Halogenatome **10**.

Die Reaktion der Dinatriumsalze **2** mit 2,4-Dinitrochlorbenzen führt zu einem überraschenden Ergebnis, das mit ähnlichen Beobachtungen von M. Yokoyama<sup>9</sup> übereinstimmt. Unter Arylierung entstehen die 2-(Aroyl-cyanmethylen)-5-nitro-1,3-benzodithiole **11**.

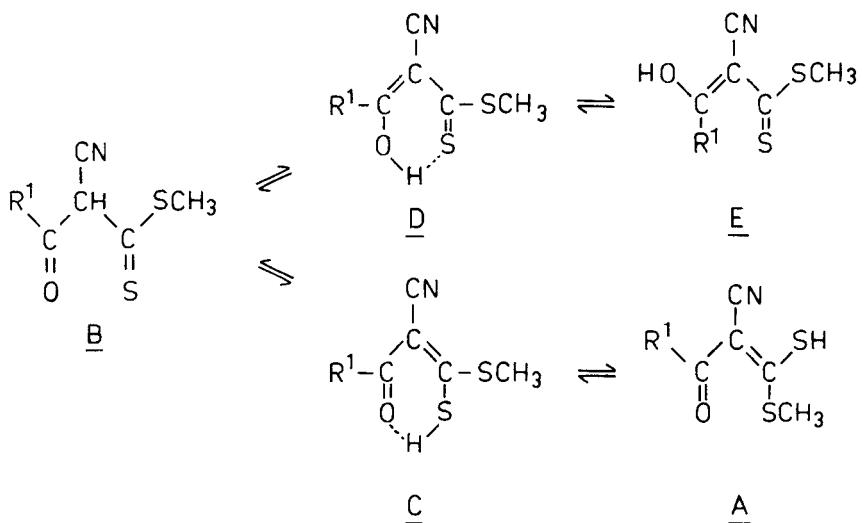
Eine Substitution der sich im 2,4-Dinitrochlorbenzen in 4-Position befindlichen Nitrogruppe anstelle der dem Halogen benachbarten kann ausgeschlossen werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11a** treten neben den Protonen des Phenylrings ( $\delta = 7,86$  und  $8,16$  ppm) ein Dublett bei  $\delta = 8,58$  ppm (C—6H und C—7H) und ein Multiplett bei  $\delta = 9,24$  ppm (C—4H) auf. Ähnliche

Arylierungen gelangen weder mit *o*- noch mit *p*-Nitrochlorbenzen.

Fügt man zur Lösung von **2** nur ein Äquivalent eines Alkylierungsmittels hinzu und säuert das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Umsetzung vorsichtig an, so entstehen die monoalkylierten Verbindungen **7**. Sie erweisen sich gegenüber Säuren als recht stabil. In wäßrigem oder alkoholischem Alkali sind sie wieder unter Salzbildung löslich.

Einen Überblick über die potentiellen tautomeren Formen von **7** vermittelt Schema 3.

Im allgemeinen ist die tautomere Umwandlung ausreichend langsam, um eine NMR-spektroskopische Untersuchung der einzelnen Tautomeren zu gestatten.<sup>10</sup> So zeigen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **7** neben den Signalen für die aromatischen Protonen nur noch zwei Signale bei  $\delta \sim 2,70$  und  $\delta \sim 16,40$  ppm (s. Tabelle III). Diese deuten



SCHEMA 3

TABELLE III  
 $\beta$ -Hydroxy-dithiocarbonsäuremethylester **7a-e**

| <b>7</b> | <b>R<sup>1</sup></b>  | Ausb.<br>% | Schmp.<br>(°C) | Summenformel<br>(Mol.-Gew.)   | Analysen (%)<br>ber./gef. |              |              | IR in KBr<br>$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]<br>CN<br>sonst. | 1H-NMR (in CDCl <sub>3</sub> )                               |   |
|----------|---|------------|----------------|---|---------------------------|--------------|--------------|--|--|---|
|          |   |            |                |   | C                         | H            | N            |  | SCH <sub>3</sub> (s)   | $\delta$ [ppm]<br>O—H . . . S=C (s) (s) |
| <b>a</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 86         | 91–93          | C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NOS <sub>2</sub><br>(235.3)                | 56.15<br>55.96            | 3.86<br>3.79 | 5.95<br>5.65 | 2220   | 1610<br>1590<br>1540<br>1500                                 | 2.72<br>16.49                           |
| <b>b</b> | 4—CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                                 | 90         | 129–132        | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(265.4) | 54.31<br>54.29            | 4.18<br>4.06 | 5.28<br>5.08 | 2225   | 1615<br>1590<br>1555<br>1510<br>1600<br>1580<br>1540<br>1485 | 2.71<br>16.46                           |
| <b>c</b> | 4—Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 88         | 158–160        | C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> BrNOS <sub>2</sub><br>(314.2)              | 42.05<br>41.76            | 2.57<br>2.56 | 4.46<br>4.19 | 2220   | 1600<br>1580<br>1540<br>1600<br>1575<br>1545                 | 2.72<br>16.48                           |
| <b>d</b> | 2—Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 38         | 100–102        | C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> ClNOS <sub>2</sub><br>(269.8)              | 48.97<br>49.45            | 2.99<br>3.07 | 5.19<br>5.19 | 2220   | 1600<br>1575<br>1600<br>1545                                 | 2.70<br>16.36                           |
| <b>e</b> |  | 67         | 145–146        | C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(225.3)   | 47.98<br>48.20            | 3.13<br>2.98 | 6.22<br>6.08 | 2220   | 1600<br>1580   | 2.70<br>16.40                           |

sofort auf das Vorhandensein entweder des Tautomeren **C** oder **D**, während nicht chelatisierte Formen ausgeschlossen werden können. Das Signal bei sehr tiefem Feld tritt in einer Region auf, die charakteristisch ist für enolische Protonen, die in einer intramolekularen Wasserstoffbrücke gebunden sind ( $\delta = 12\text{--}17$  ppm).<sup>11–14</sup> Chelatisierte enthiolische Protonen geben dagegen Signale im Gebiet  $\delta = 4.8\text{--}8.5$  ppm.<sup>15–16</sup> Aufgrund dieser Tatsachen scheint die enolische Struktur **D** bevorzugt zu sein. Da intramolekulare O—H . . . S-Wasserstoffbindungen stärker sind als die entsprechenden O—H . . . O-Wasserstoffbindungen,<sup>17</sup> ist es verständlich, daß die chemische Verschiebung des enolischen Protons in den  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuremethylestern **7** bei noch höheren  $\delta$ -Werten liegt als das für das Acetylaceton der Fall ist ( $\delta = 15.57$  ppm).<sup>11,14</sup> Erklärbar ist dieser Effekt durch die gegenüber der Carbonylgruppe stärkere Polarisierbarkeit der Thiocarbonylgruppe.

Weiterhin deutet neben der auf einen Thiocarbonylchromophor hinweisenden Farbigkeit der Verbindungen **7** auch die Ähnlichkeit der IR-Spektren mit dem des chelatisierten  $\beta$ -Hydroxythiozimtsäure-O-methylesters<sup>18</sup> auf eine Enolform.

Bemerkenswert sind die relativguten Akzeptoreigenschaften der Thiocarbonylgruppe in einer Wasserstoffbrückenbindung. Dies entspricht den Beobachtungen an N—H . . . S=C-Brücken der 2-Aminothiobenzamide.<sup>19</sup>

Nachdem bereits von P. S. Pelkis *et al.*<sup>20</sup> darauf hingewiesen wurde, daß  $\alpha$ -Benzoyl- $\alpha$ -cyan-thioacetanilid **12a** nicht in der Enthiol-, sondern in der Enolform vorliegt, wurden durch Umsetzung der entsprechenden CH-aciden Verbindungen mit Phenylisothiocyanat/Natriumhydrid in Dimethylformamid eine Reihe weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisiert.

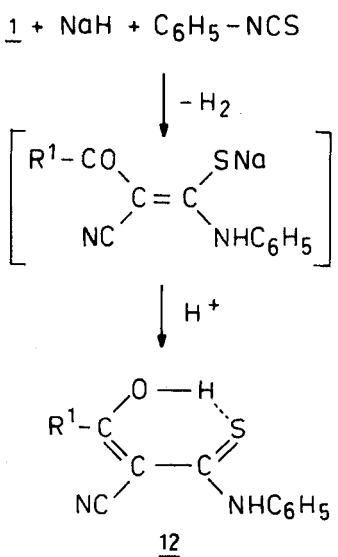


TABELLE IV  
 $\beta$ -Hydroxy-thioanilide 12a-e

| 12             | R <sup>1</sup>  | Ausb.<br>% | Schmp.<br>(°C) | Summenformel<br>(Mol.-Gew.)  | Analysen (%)<br>ber./gef. |              |                | IR in KBr<br>$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]<br>CN | IR in KBr<br>$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]<br>sonst.                                     |                   |                | ¹H-NMR (in CDCl <sub>3</sub> ) |  |
|----------------|---|------------|----------------|--|---------------------------|--------------|----------------|--|--|-------------------|----------------|--------------------------------|--|
|                |   |            |                |  | C                         | H            | N              |  | NH (s)   | O—H . . . S=C (s) | $\delta$ [ppm] |                                |  |
| a <sup>a</sup> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 71         | 180–182        | C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OS<br>(280.3)               | 68.56<br>68.33            | 4.31<br>4.00 | 9.99<br>9.74   | 2220   | 3245<br>1600<br>1590<br>1535<br>3255<br>1620<br>1590<br>1540                         | 9.10              | 16.52          |                                |  |
| b              | 4—CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                                 | 67         | 180–182        | C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S<br>(310.4) | 65.79<br>65.67            | 4.55<br>4.55 | 9.03<br>9.04   | 2220   | 3280<br>1600<br>1585<br>1545<br>3300<br>1600<br>1585<br>1535<br>3250<br>1600<br>1530 | 9.06              | 16.48          |                                |  |
| c              | 4—Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 64         | 196–198        | C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> OS<br>(360.0)             | 53.50<br>53.80            | 3.09<br>3.08 | 7.80<br>7.77   | 2215   | 3280<br>1600<br>1585<br>1545<br>3300<br>1600<br>1585<br>1535<br>3250<br>1600<br>1530 | 9.06              | 16.55          |                                |  |
| d              | 2—Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 47         | 137–139        | C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> OS<br>(314.8)             | 61.05<br>61.41            | 3.52<br>3.32 | 8.90<br>8.80   | 2215   | 3280<br>1600<br>1585<br>1545<br>3300<br>1600<br>1585<br>1535<br>3250<br>1600<br>1530 | 9.15              | 16.53          |                                |  |
| e              |  | 66         | 188–190        | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S<br>(270.3) | 62.21<br>62.23            | 3.73<br>3.77 | 10.37<br>10.38 | 2225   | 3280<br>1600<br>1585<br>1545<br>3300<br>1600<br>1585<br>1535<br>3250<br>1600<br>1530 | 9.06              | 16.39          |                                |  |

<sup>a</sup> s. Lit.<sup>20</sup>

Ein Vergleich insbesondere der  $\delta$ -Werte für die Lage des Protons in der O—H . . . S=C-Wasserstoffbrücke der Dithioester 7 mit den entsprechenden Thioaniliden 12 zeigt eine nahezu völlige Identität. Das nicht über eine Wasserstoffbrücke zur Carbonylgruppe gebundene NH-Proton der Anilinogruppe erscheint bei  $\delta \sim 9.10$  ppm. Weitgehende Übereinstimmung kommt auch in der Lage bestimmter Banden in den IR-Spektren zum Ausdruck. Diese Analogie in den spektroskopischen Eigenschaften ist ein überzeugender Beweis dafür, daß in 7 und 12 der gleiche Typ für die Chelatisierung des Protons der OH-Gruppe vorliegt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Spektralphotometer UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät HA-100 der Firma Varian angefertigt. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer MAT 40 (70 eV) erhalten.

#### 2-Acyl-3,3-bis-(alkylthio)-acrylnitrile 3

0,1 mol des Acylacetonitrils 1 werden in 200 ml absol. Dimethylsulfoxid gelöst. Man arbeitet unter einer Inertgasatmosphäre.

Unter Rühren und Kühlung werden zunächst 7,6 g (0,1 mol) Schwefelkohlenstoff und anschließend 4,8 g (0,2 mol) Natriumhydrid portionsweise zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Zutropfen von 0,2 mol des Alkylierungsmittels röhrt man für weitere 2 Stdn. bei Raumtemperatur, gießt dann in 500 ml Eiswasser, saugt den Feststoff ab und kristallisiert aus Methanol um.

#### [1,3-Dithiolan-(2)-yliden]- und [1,3-Dithian-(2)-yliden]-acylacetonitrile 4

Die Umsetzung erfolgt, wie für 3 beschrieben, unter Verwendung von 0,1 mol 1,2-Dibromethan bzw. 1,3-Dibrompropan. Es wird aus Ethanol umkristallisiert.

#### $\beta$ -Hydroxy-dithiocarbonsäuremethylester 7

Analog der Vorschrift für 3 unter Verwendung von 14,2 g (0,1 mol) Methyliodid. Nach dem Eingießen in Eiswasser wird eventuell vorhandener Feststoff abgetrennt, das Filtrat mit verd. Salzsäure angereichert und der Niederschlag aus Methanol umkristallisiert.

#### Umsetzung mit N-Phenyldichlormaleinimid

Analog der Vorschrift für 3 unter Verwendung von 24,2 g (0,1 mol) N-Phenyldichlormaleinimid, gelöst in 80 ml Dimethylsulfoxid. Es wird auf dem Wasserbad 1 Std. erwärmt ( $60^\circ\text{C}$ ).

Durch Behandeln mit siedendem Aceton kann 8 von 9 abgetrennt werden.

**2-(Benzoyl-cyanmethylen)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonsäure-N-phenylimid 8**

Schmp. &gt; 240°C (Zers.), Ausbeute: 62%

 $C_{20}H_{10}N_2O_3S_2$  (390,4) Ber.: C 61,54% H 2,58% N 7,17%  
Gef.: C 61,32% H 2,58% N 7,08%IR (Nujol): 1620, 1720 (CO); 2215  $\text{cm}^{-1}$  (CN)MS: m/e = 390 ( $M^+$ )***N,N'*-Diphenyl-1,4-dithiin-tetracarbonsäure-diimid 9**

Schmp. 308–311°C, Ausbeute: 20%

(Lit. Schmp. 309–312°C)<sup>8</sup> $C_{20}H_{10}N_2O_4S_2$  (406,4) Ber.: C 59,11% H 2,48% N 6,89%  
Gef.: C 58,89% H 2,53% N 6,68%MS: m/e = 406 ( $M^+$ )**2-(Benzoyl-cyanmethylen)-4,9-dihydro-naphtho[2,3-*d*][1,3]-dithiol-4,9-dion 10**

Analog 3 mit 22,7 g (0,1 mol) 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon

Schmp. 280–283°C (DMF), Ausbeute: 78%

 $C_{20}H_9NO_3S_2$  (375,4) Ber.: C 63,99% H 2,42% N 3,74%  
Gef.: C 63,72% H 2,22% N 3,91%IR (KBr): 1640, 1670 (CO); 2215  $\text{cm}^{-1}$  (CN)**2-(Aroyl-cyanmethylen)-5-nitro-1,3-benzodithiole 11**

Wie für 3 beschrieben unter Verwendung von 20,3 g (0,1 mol) 2,4-Dinitrochlorbenzen.

**2-(Benzoyl-cyanmethylen)-5-nitro-1,3-benzodithiol 11a**

Schmp. 292–293°C (Pyridin), Ausbeute: 87%

 $C_{16}H_8N_2O_3S_2$  (340,4) Ber.: C 56,46% H 2,37% N 8,23%  
Gef.: C 56,46% H 2,18% N 8,14%IR (KBr): 1620 CO; 2210  $\text{cm}^{-1}$  (CN)MS: m/e = 340 ( $M^+$ )<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 100°): δ = 7,86–8,16 (m, 5H, Phenyl);  
8,58 (d, 2H, C-6H und C-7H); 9,24 ppm (m, 1H, C-4H).**2-(3,4-Dichlorbenzoyl-cyanmethylen)-5-nitro-1,3-benzodithiol 11b**

Schmp. 270°C (DMF), Ausbeute: 90%

 $C_{16}H_6Cl_2N_2O_3S_2$  (409,3) Ber.: C 46,95% H 1,48% N 6,84%  
Gef.: C 46,86% H 1,25% N 6,42%IR (KBr): 1630 (CO); 2205  $\text{cm}^{-1}$  (CN)MS: m/e = 408 ( $M^+$ )**2-(2-Furoyl-cyanmethylen)-5-nitro-1,3-benzodithiol 11c**

Schmp. 350–353°C (DMF), Ausbeute: 80%

 $C_{14}H_6N_2O_4S_2$  (330,3) Ber.: C 50,91% H 1,83% N 8,48%  
Gef.: C 50,97% H 1,67% N 8,55%IR (KBr): 1610 (CO); 2220  $\text{cm}^{-1}$  (CN)MS: m/e = 330 ( $M^+$ ) **$\beta$ -Hydroxy-thioanilide 12**

Zu einer Lösung von 0,05 mol des entsprechenden Acylacetoniitrils 1 in 60 ml abs. Dimethylformamid gibt man bei 0°C unter Rühren portionsweise 1,2 g (0,05 mol) Natriumhydrid zu. Ohne weitere Kühlung tropft man anschließend langsam 6,76 g (0,05 mol) Phenylisothiocyanat zu. Dabei sollte die Temperatur 25°C nicht übersteigen. Dann wird 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, in Eiswasser eingegossen, von einer eventuell gebildeten Trübung abfiltriert und mit kalter, verdünnter Salzsäure versetzt. Man saugt den gelben Niederschlag ab und kristallisiert aus Ethanol um.

## LITERATUR

- R. Gompper und W. Töpfl, *Chem. Ber.*, **95**, 2861, 2867 (1962).
- R. Gompper und E. Kutter, *Chem. Ber.*, **98**, 2825 (1965).
- R. Gompper und H. Schäfer, *Chem. Ber.*, **100**, 591 (1967).
- W.-D. Rudorf und M. Augustin, DDR-Pat. 119 041.
- M. Augustin, W.-D. Rudorf und U. Schmidt, *Tetrahedron*, **32**, 3055 (1976).
- J. Sandström und I. Wennerbeck, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1191 (1970).
- K. A. Jensen und L. Henriksen, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 1107 (1968).
- W. Draber, *Chem. Ber.*, **100**, 1559 (1967).
- M. Yokoyama, *J. Org. Chem.*, **35**, 283 (1970).
- J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon, Oxford 1965, Vol. 1, 549.
- G. Allen und R. A. Dwek, *J. Chem. Soc. B* (1966), 161.
- G. K. Schweitzer und E. W. J. Benson, *Chem. Eng. Data*, **13**, 452 (1968).
- D. C. Nonhebel, *Tetrahedron*, **24**, 1869 (1968).
- J. L. Burdett und M. T. J. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2105 (1964).
- F. Duus, *Tetrahedron*, **28**, 5923 (1972); **30**, 3753 (1974).
- F. Duus, E. B. Petersen und S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **25**, 5703 (1969).
- W. R. Snyder, H. D. Schreiber und J. N. Spencer, *Spectrochim. Acta, Part A*, **29**, 1225 (1973).
- P. Vinkler, K. Thimm und J. Voss, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 2083.
- W. Walter, Th. Fleck, J. Voss und M. Gerwin, *Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 275.
- W. M. Neplyuijev, W. P. Kuchar, R. G. Dubenko, W. D. Konuischeva, L. A. Solotarijeva, M. G. Lekar, E. F. Gorbenko und P. S. Pelkis, *Zh. Org. Khim.*, **10**, 765 (1974).