

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>

SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS V¹ 3,5-DIARYL-2,4-THIOPHENDICARBONSAURE-DIMETHYLESTER AUS ARYLMETHYLKETONEN

Friedrich Boberg^a; Udo Puttins^a; Wolfgang Schmidt^a; Karl-Franz Torges^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, Sonderforschungsbereich 134, Erdöltechnik-Erdölchemie

To cite this Article Boberg, Friedrich , Puttins, Udo , Schmidt, Wolfgang and Torges, Karl-Franz(1983) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS V¹ 3,5-DIARYL-2,4-THIOPHENDICARBONSAURE-DIMETHYLESTER AUS ARYLMETHYLKETONEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 17: 2, 135 — 140

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308077534

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308077534>

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.

SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS V¹ 3,5-DIARYL-2,4-THIOPHENDICARBONSÄURE- DIMETHYLESTER AUS ARYLMETHYLKETONEN

FRIEDRICH BOBERG,* UDO PUTTINS, WOLFGANG SCHMIDT
und KARL-FRANZ TORGES

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal,
Leibnizstr. 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Sonderforschungsbereich 134
Erdöltechnik-Erdölchemie*

(Received July 22, 1983)

Starting with arylmethylketones a general method to methyl 3,5-diaryl-2,4-thiophenedicarboxylates is described. Aryl is phenyl, *p*-tolyl, 1- and 2-naphthyl and 2-thienyl. Intermediates are aryl substituted sulfur heterocycles: 1,2-dithiol-3-thiones, 1,2-dithiol-3-ones, 4-bromo-1,2-dithiol-3-ones and dimethyl 1,4-dithiin-2,5-dicarboxylates. Alkaline saponification of the dimethyl esters gives 3,5-diaryl-4-methoxycarbonyl-2-thiophenecarboxylic acids and after that the dicarboxylic acids.

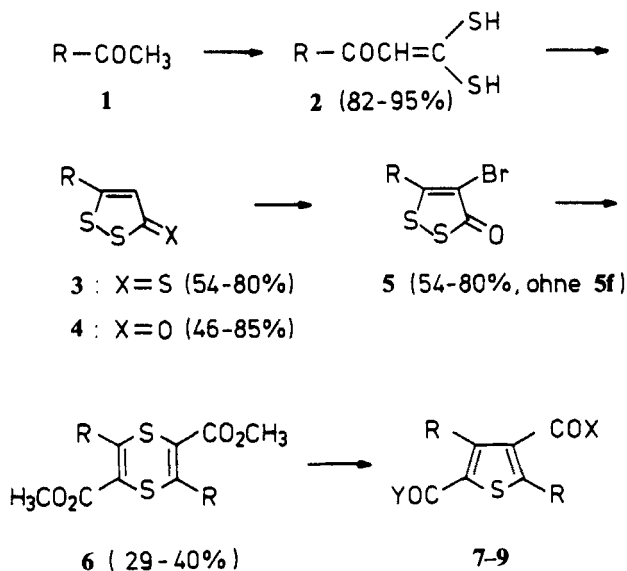
Ausgehend von Arylmethylketonen wird ein allgemeiner Syntheseweg zu 3,5-Diaryl-2,4-thiophendicarbonsäuredimethylestern beschrieben. Aryl ist Phenyl, *p*-Tolyl, 1- und 2-Naphthyl und 2-Thienyl. Zwischenstufen sind arylsubstituierte Schwefelheterocyclen: 1,2-Dithiol-3-thione, 1,2-Dithiol-3-one, 4-Brom-1,2-dithiol-3-one und 1,4-Dithiin-2,5-dicarbonsäuredimethylester. Alkalische Verseifung der Diester liefert 3,5-Diaryl-4-methoxycarbonyl-2-thiophencarbonsäuren, die weiter zu den Dicarbonsäuren verseift werden.

3,5-Diaryl-2,4-thiophendicarbonsäuren und ihre Derivate sind Ausgangsverbindungen für die Synthese anellierter Thiophene,^{2,3} die im Zusammenhang mit den Schwefelverbindungen im Erdöl interessieren.⁴ Das folgende Schema bringt einen allgemeinen Syntheseweg, der von Arylmethylketonen **1** ausgeht.

Zu den im Schema angegebenen Stufen liegen folgende Literaturangaben und Befunde vor: Die Darstellung von 5-Aryl-1,2-dithiol-3-thionen **3** aus Arylmethylketonen **1** über Aryl-(2,2-dimercaptovinyl)ketone **2** haben Thuillier und Vialle⁵ beschrieben. Die Überführung der 1,2-Dithiol-3-thione **3** in 1,2-Dithiol-3-one **4** kann in präparativ einfacher Weise durch Chlorierung zu 1,2-Dithiolium-Verbindungen und deren Hydrolyse^{7,8} oder mit Chloroximen⁹ erfolgen. Zur Darstellung von 4-Aryl-1,2-dithiol-3-onen aus β -Arylacrylsäureestern wird auf Lit.¹⁶ verwiesen. Zur Bromierung von 1,2-Dithiol-3-onen **4**, Überführung der Bromierungsprodukte **5** mit methanolischem Alkali in 3,6-Diaryl-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäureester **6** und thermischen Schwefeleliminierung bei den 1,4-Dithiinen **6** zu Thiophendicarbonsäureestern liegen Angaben aus unserem Arbeitskreis¹⁰ und von Sukkary⁸ vor.

Nach unseren früheren Arbeiten^{9,11} zur Halogenierung von 5-Aryl-1,2-dithiol-3-onen und unseren Untersuchungen mit den 1,2-Dithiol-3-onen **4a-4d** sind die Reaktivitäten des 1,2-Dithiol-3-on-Systems und der Arylreste so verschieden, daß der Arylrest unverändert bleibt. Bei der Bromierung von 5-(2-Thienyl)-1,2-dithiol-3-

*Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.



1-9	R	7-9	X	Y	Ausbeute (%)
a	C ₆ H ₅	7	OCH ₃	OCH ₃	69-83
b	C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>)	8	OCH ₃	OH	82-89
c	1-Naphthyl	9	OH	OH	30-90
d	2-Naphthyl				
e	2-Thienyl				

5f: R = 5-Brom-2-thienyl

on **4e** tritt dagegen auch Substitution am Thiophenring zu **5f** ein. Das Verhältnis der Ausbeuten an der Monobromverbindung **5e** und der Dibromverbindung **5f** ist lösungsmittelabhängig. Es liegt in Chloroform bei 60 : 40 und in Tetrachlorkohlensstoff über 85 : 15.

Die Stellung des Broms am Thienylrest der Dibromverbindung **5f** wird mit folgenden spektroskopischen Befunden bewiesen: Die Verbindungen **3e-9e**, die alle einen unsubstituierten Thienylrest haben, zeigen im IR-Spektrum im Bereich $\nu = 680-720 \text{ cm}^{-1}$ eine starke Bande, die auch für das unsubstituierte Thiophen bekannt ist.¹⁵ Diese starke Bande fehlt bei der Dibromverbindung **5f**, bei der dafür eine schwache Bande bei $\nu = 763 \text{ cm}^{-1}$ auftritt. Nach Hoffmann und Gronowitz¹² liegen bei disubstituierten Thiophenen die ¹H-NMR-Kopplungskonstanten für die beiden Ringprotonen in folgenden Bereichen: $J_{25} = 3.2-3.7$, $J_{35} = 1.2-1.7$, $J_{45} = 4.9-5.8$, $J_{34} = 3.4-4.3 \text{ Hz}$. Das ¹H-NMR-Spektrum der Dibromverbindung **5f** zeigt zwei Dubletts bei $\delta = 7.05$ und 7.45 ppm mit einer Kopplungskonstanten von jeweils 4.0 Hz , die im Bereich für 2,5-disubstituierte Thiophene (J_{34}) liegt. Der noch diskutable Bereich für 3,4-disubstituierte Thiophene (J_{25}) scheidet aus, weil wir von einem 2-substituierten Thiophen ausgegangen sind.

Das schwächste Glied der Synthese der 3,5-Diaryl-2,4-thiophendicarbonsäuredimethylester **7** ist die Überführung der 5-Aryl-4-brom-1,2-dithiol-3-one **5** in die 3,6-Diaryl-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäuredimethylester **6**.

Die 3,5-Diarylthiophen-2,4-dicarbonsäuredimethylester **7** werden alkalisch zu den Halbestern **8** und weiter zu den Dicarbonsäuren **9** verseift. Zu den Halbestern **8** liegen Untersuchungen von Boberg und Mitarb.^{3,10} über die Verseifung von 3,5-Diphenylthiophen-2,4-dicarbonsäuredimethylester (**7a**) zum Halbester **8a** und zur Dicarbonsäure **9a** vor. Danach wird die Methoxycarbonylgruppe in 2-Stellung am Thiophenring bevorzugt verseift. Über einen weiteren Beweis werden wir demnächst berichten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungsmittel werden bei 12 Torr im Rotationsverdampfer auf dem Wasserbad abdestilliert. Schmelz- und Zersetzungspunkte werden nach Tottoli (Apparatur der Fa. Büchi) bestimmt und gelten für die Analysensubstanzen. Temperaturangaben sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät Modell 157, KBr-Preßlinge mit 2–4 mg Substanz pro 150–300 mg KBr. ¹H-NMR-Spektren: Gerät EM-360 A der Fa. Varian, TMS als innerer Standard. Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm (70–230 mesh ASTM) der Fa. Merck. Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien Alugram SiL G/UV₂₅₄ (Fa. Macherey-Nagel) und UV-Lampe Min UVIS (Fa. Desaga). Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Fa. Beller. Massenspektren: CH 5-Massenspektrometer der Fa. Varian-MAT, in direkter Kopplung mit einem Prozeßrechner der Fa. Dietz, Typ 621.

5-Aryl-3H-1,2-dithiol-3-one 4c und 4e. Zur gerührten Lösung von 0.15 mol 3H-1,2-Dithiol-3-thion **3** in 1 l trockenem Toluol tropft man 25 ml (0.33 mol) Thiophosgen in 50 ml Toluol, erhitzt langsam auf Siedetemperatur und läßt 2 h unter Rückfluß kochen. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, mit 200 ml Toluol, dann mit 100 ml Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erwärmt das trockene 5-Aryl-3-chlor-1,2-dithioliumchlorid in 100 ml Eisessig 0.5 h auf 80°C, entfernt das Lösungsmittel und gibt zum Rückstand 150 ml Eiswasser. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 200 ml Wasser, danach mit 100 ml 50proz. wäßrigem Methanol gewaschen und umkristallisiert.

5-(1-Naphthyl)-3H-1,2-dithiol-3-on (4c) aus 3c.^{6,8} Ausbeute 85% (Lit.⁸ keine Angabe); Schmp. 116°C (aus Cyclohexan) (Lit.⁸ 116°C). IR (KBr): $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (CO).

5-(2-Thienyl)-3H-1,2-dithiol-3-on (4e) aus 3e.¹³ Ausbeute 57%; Schmp. 98°C (aus Ethanol) (Lit.¹⁶ 92–93°C). IR (KBr): $\nu = 1640$ (CO), 729 cm^{-1} (Thiophen-CH). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.72$ (s; 1 H, CH), 7.05 – 7.27 (m; 1 H_{arom.}), 7.43 – 7.60 (m; 2 H_{arom.}). Nach Lit.¹⁶ wird **4e** aus β -(2-Thienyl)acrylsäureethylester mit Schwefel in 38% Ausbeute hergestellt.

Bromierung von 5-(2-Thienyl)-3H-1,2-dithiol-3-on (4e). In die Lösung von 20 g (0.1 mol) 5-(2-Thienyl)-3H-1,2-dithiol-3-on (**4e**) in 500 ml Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform wird eine Lösung von 3.5 ml (0.14 mol) Brom in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform getropft. Man kocht 3 h unter Rückfluß, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert, entfernt vom Filtrat das Lösungsmittel und trennt den Rückstand durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol auf, in dem **5f** viel schwerer löslich ist als **5e**.

4-Brom-5-(2-thienyl)-3H-1,2-dithiol-3-on (5e). Ausbeute 72% mit Tetrachlorkohlenstoff, 53% mit Chloroform als Lösungsmittel. **5e** wird zur Analyse an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel chromatographiert. Schmp. 98°C (aus Cyclohexan). IR (KBr): $\nu = 1640$ (CO), 713 cm^{-1} (Thiophen-CH). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.12$ – 7.30 (m; 1 H_{arom.}), 7.64 – 7.85 (m; 2 H_{arom.}). Die Überführung von **5e** in **6e**, **7e**, **8e** und **9e** ist ein weiterer Strukturbeweis. C₇H₃BrOS₃ (279.2): Ber.: Br, 28.62. Gef.: Br, 27.92.

4-Brom-5-(5-brom-2-thienyl)-3H-1,2-dithiol-3-on (5f). Ausbeute 13% mit Tetrachlorkohlenstoff, 35% mit Chloroform als Lösungsmittel. **5f** wird zur Analyse aus Xylol umkristallisiert. Schmp. 195–197°C. IR (KBr): $\nu = 1640$ (CO), 763 cm^{-1} (Thiophen-CH). ¹H-NMR (CS₂): $\delta = 7.05$ (d, $J = 4.0 \text{ Hz}$, 1 H_{arom.}), 7.45 (d; $J = 4.0 \text{ Hz}$, 1 H_{arom.}). C₇H₂Br₂OS₃ (358.1): Ber.: C, 23.47; H, 0.56; Br, 44.63. Gef.: C, 23.94; H, 0.62; Br, 44.33.

3,6-Di(2-thienyl)-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäuredimethylester (6e). Man gibt zur warmen Lösung von 20 mmol 4-Brom-3H-1,2-dithiol-3-on **5e** in 50 ml Benzol 200 ml Methanol, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, gibt 2 ml und nach 1 h nochmals 2 ml 30proz. methanolische Natriummethylatlösung zu. Die

TABELLE I

3,5-Diaryl-4-methoxycarbonyl-2-thiophencarbonsäuren **8b**, **8c**, **8d**, **8e** aus 3,5-Diarylthiophen-2,4-dicarbonensäuredimethylestern **7b**, **7c**, **7d**, **7e**

8	Ausb. (%)	Schmp. (°C) (umkrist. aus)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	Bruttoformel (Molmasse)	Analysen
8b	86	219 (Methanol/H ₂ O)	1650, 1680 (CO) 3800–2920 (OH) 1710 (CO)	C ₂₁ H ₁₈ O ₄ S (366.4)	Ber.: C, 68.83; H, 4.95; O, 17.47; S, 8.75 Gef.: C, 68.80; H, 4.94; O, 17.51; S, 8.75
8c	88	160 (Methanol/H ₂ O)	3000 (OH)	C ₂₇ H ₁₈ O ₄ S ^a (438.5)	Ber.: C, 73.96; H, 4.14; S, 7.30 Gef.: C, 73.46; H, 4.16; S, 7.38
8d	89	258 (Methanol/H ₂ O)	1720, 1670 (CO) 3000 (OH)	C ₂₇ H ₁₈ O ₄ S ^b (438.5)	Ber.: S, 7.30 Gef.: S, 7.29
8e	82	186 (Methanol/H ₂ O)	702 (Thiophen-CH) 1730, 1650 (CO) 2900 (OH)	C ₁₅ H ₁₀ O ₄ S ^c (350.4)	Ber.: C, 51.41; H, 2.88; S, 27.45 Gef.: C, 51.28; H, 3.03; S, 27.33

^a ¹H-NMR ([D₆] Aceton): δ = 2.85 (s; 3 H, OCH₃), 7.50–8.18 (m; 14 H_{arom.}).^b ¹H-NMR ([D₆] DMSO): δ = 3.40 (s; 3 H, OCH₃), 7.40–8.20 (m; 14 H_{arom.}).^c ¹H-NMR ([D₆] DMSO): δ = 3.61 (s; 3 H, OCH₃), 7.00–7.83 (m; 6 H_{arom.}).

TABELLE II

3,5-Diarylthiophen-2,4-dicarbonensäuren **9b**, **9d**, **9e** aus 3,5-Diaryl-2,4-thiophendicarbonensäuredimethylestern **7b**, **7d**, **7e**

9	Ausb. (%)	Zers.-P. (°C) (umkrist. aus)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	Bruttoformel (Molmasse)	Analysen
9b	90	270 (Methanol/H ₂ O)	2500–3100 (OH) 1655, 1680 (CO)	C ₂₀ H ₁₆ O ₄ S ^a (352.4)	Ber.: C, 68.17; H, 4.58; S, 9.10 Gef.: C, 68.02; H, 4.59; S, 8.94
9d	88	257 (Methanol/H ₂ O)	3040 (OH) 1690 (CO)	C ₂₆ H ₁₆ O ₄ S (424.5)	Ber.: C, 73.57; H, 3.79; S, 7.55 Gef.: C, 73.61; H, 3.89; S, 7.50
9e	30	223 (Xylol)	2500–2950 (OH) 1670, 1650 (CO) 692 (Thiophen-CH)	C ₁₄ H ₈ O ₄ S ^b (336.4)	Ber.: C, 49.99; H, 2.40; S, 28.59 Gef.: C, 49.98; H, 2.35; S, 28.50

^a ¹H-NMR ([D₃] Pyridin): δ = 2.17 (s; 6 H, CH₃), 7.06–7.33 (m; 4 H_{arom.}), 7.69–8.00 (m; 4 H_{arom.}), 10.16 (s; 2 H, OH).^b ¹H-NMR ([D₆] Aceton): δ = 6.98–7.23 (m; 3 H_{arom.}), 7.45–7.70 (m; 3 H_{arom.}), 10.10 (s; 2 H, OH).

Lösung bleibt über Nacht stehen, wird am nächsten Morgen nochmals mit 1 ml Natriummethylatlösung versetzt und 2 h stehengelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, Methanol und wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 40%; Zers.-P. 145°C (aus Petrolether). IR (KBr): $\nu = 1710$ (CO), 680 cm^{-1} (Thiophen-CH). **6e** wird zur Analyse an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel chromatographiert. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$ (396.5): Ber.: C, 48.45; H, 3.05; S, 32.34. Gef.: C, 48.29; H, 3.03; S, 31.99.

3,5-Diarylthiophen-2,4-dicarbonsäuredimethylester 7b und 7c. 20 mmol 3,6-Diaryl-1,4-dithiin-2,5-dicarbonsäuredimethylester **6** werden 0.5 h auf 160°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist ein Gemisch aus **7** und Schwefel, das man portionsweise mit Petrolether auskocht. Der dabei ungelöst bleibende Schwefel wird heiß abfiltriert. Aus den Filtraten kristallisiert **7**.

3,5-Di(p-tolyl)thiophen-2,4-dicarbonsäuredimethylester (7b) aus 6b.¹⁴ Ausbeute 69%; Schmp. 111°C (aus Petrolether). IR (KBr): $\nu = 1690, 1730\text{ cm}^{-1}$ (CO). $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (340.5): Ber.: C, 69.45; H, 5.30; O, 16.87; S, 8.43. Gef.: C, 69.54; H, 5.31; O, 16.87; S, 8.59.

3,5-Di(1-naphthyl)thiophen-2,4-dicarbonsäuredimethylester (7c) aus 6c.⁸ Ausbeute 83% (Lit.⁸ 82%); Schmp. 133–134°C (aus Petrolether) (Lit.⁸ 84°C). IR (KBr): $\nu = 1720\text{ cm}^{-1}$ (CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.85$ (s; 3H, OCH_3), 3.55 (s; 3H, OCH_3), 7.33–7.98 (m; 14 $\text{H}_{\text{arom.}}$). $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (424.4): Ber.: C, 74.32; H, 4.45; S, 7.09. Gef.: C, 74.09; H, 4.43; S, 7.28.

2,4':2'',2''-Terthiophen-3',5'-dicarbonsäuredimethylester (7e). 10 g (25 mmol) **6e** werden in 200 ml Benzol 1 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert die rote Lösung heiß, destilliert vom Filtrat das Lösungsmittel ab, löst das zurückbleibende rote Öl in 250 ml heißem Ethanol und läßt die Lösung 6 Tage bei Raumtemperatur stehen. Unter Entfärbung der Lösung fällt Schwefel nahezu quantitativ und gut filtrierbar aus. Nach dem Abfiltrieren des Schwefels engt man das gelbliche Filtrat ein, läßt 1 h kristallisieren, saugt den Kristallbrei ab, wäscht ihn mit wenig Ethanol und kristallisiert aus Petrolether um. Ausbeute 7.3 g (80%); Schmp. 86°C. IR (KBr): $\nu = 1720$ (CO), 712 cm^{-1} (Thiophen-CH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.60$ (s; 3H, OCH_3), 3.75 (s; 3H, OCH_3), 6.92–7.07 (m; 3 $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.22–7.40 (m; 3 $\text{H}_{\text{arom.}}$). **7e** wird zur Analyse an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel chromatographiert. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_3$ (364.4): Ber.: C, 52.72; H, 3.32; S, 26.45. Gef.: C, 52.46; H, 3.08; S, 26.52.

3,5-Diaryl-4-methoxycarbonyl-2-thiophencarbonsäuren 8b–8e. 10 mmol 2,4-Thiophendicarbonsäuredimethylester **7** werden in 15 ml Methanol und 3 ml Wasser mit 0.5 g KOH 3 h unter Rückfluß gekocht. Man gibt 30 ml Wasser zu, läßt abkühlen, filtriert den nicht umgesetzten Dimethylester **7** ab, extrahiert das Filtrat mit 50 ml Ether und säuert die wäßrige Lösung tropfenweise mit 2 N Schwefelsäure an. Die Carbonsäure **8** fällt als gelblicher Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert wird. Weitere Angaben stehen in Tabelle I; die Ausbeuten gelten für die umkristallisierten Produkte.

3,5-Diaryl-2,4-thiophendicarbonsäuren 9b, 9d, 9e. 5 mmol 2,4-Thiophendicarbonsäuredimethylester **7** werden mit 30 ml 2 N methanolischem KOH 5 h unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt die Lösung mit 30 ml Wasser, extrahiert mit 50 ml Ether und säuert die wäßrige Phase tropfenweise mit 2 N Schwefelsäure an. Die ausgefallene Dicarbonsäure wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert. Weitere Angaben stehen in Tabelle II; die Ausbeuten beziehen sich auf die umkristallisierten Produkte.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Prof. Dr. D. Severin für ein Massenspektrum.

LITERATUR

1. IV. Mitteilung: F. Boberg, U. Puttins, C.-D. Czogalla und W. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
2. F. Boberg, C.-D. Czogalla, K.-F. Torges und G.-J. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 1598.
3. F. Boberg, C.-D. Czogalla und J. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 1588.
4. Siehe dazu C.-D. Czogalla und F. Boberg, *Sulfur Reports*, **1983**, 121.
5. A. Thuillier und J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1959**, 1398.

6. A. Thullier, *Dissertation*, Caen (1961).
7. F. Boberg und W. v.Gentzkow, *Liebigs Ann. Chem.*, **766**, 1 (1972).
8. M. M. A. El Sukkary, *Dissertation*, Cairo (1969).
9. F. Boberg und J. Knoop, *Liebigs Ann. Chem.*, **708**, 148 (1967).
10. F. Boberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **679**, 118 (1964).
11. F. Boberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **678**, 67 (1964).
12. R. A. Hoffmann und S. Gronowitz, *Ark. Kemi*, **16** (45), 563 (1960).
13. A. Pfister, *Dissertation*, Caen (1961).
14. J. Schröder, *Dissertation*, TU Hannover (1972).
15. Siehe dazu C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra," Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, U.S.A. (1970).
16. B. Böttcher und F. Bauer, *Chem. Ber.*, **84**, 458 (1951).