

This article was downloaded by:

On: 29 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>

CYCLOKONDENSATIONEN VON O-ETHYL-S-SUBSTITUIERTEN DITHIOCARBONATEN ZU NEUEN 4-ALKYLTHIO-1,3-DITHIOL-2-THIONEN MIT HILFE VON SCHWEFELKOHLENSTOFF

Wolfgang Dölling^a; Vera Birkner^a; Alexander Perjéssy^b; Zora Šusteková^c

^a Institut für Organische Chemie im Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Bundesrepublik, Deutschland ^b Department of Organic Chemistry, Comenius University, Bratislava, Slovakia ^c Institute of Chemistry, Comenius University, Bratislava, Slovakia

To cite this Article Dölling, Wolfgang , Birkner, Vera , Perjéssy, Alexander and Šusteková, Zora(1993) 'CYCLOKONDENSATIONEN VON O-ETHYL-S-SUBSTITUIERTEN DITHIOCARBONATEN ZU NEUEN 4-ALKYLTHIO-1,3-DITHIOL-2-THIONEN MIT HILFE VON SCHWEFELKOHLENSTOFF', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 83: 1, 223 – 231

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034366

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034366>

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.

CYCLOKONDENSATIONEN VON O-ETHYL-S-SUBSTITUIERTEN DITHIOCARBONATEN ZU NEUEN 4-ALKYLTHIO-1,3-DITHIOL-2-THIONEN MIT HILFE VON SCHWEFELKOHLENSTOFF

WOLFGANG DÖLLING,*† VERA BIRKNER,† ALEXANDER PERJÉSSY‡
und ZORA ŠUSTEKOVÁ§

†*Institut für Organische Chemie im Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06720 Halle/Saale, Postfach 8, Bundesrepublik Deutschland*; ‡*Department of Organic Chemistry, Comenius University, 84215 Bratislava, Slovakia*; und §*Institute of Chemistry, Comenius University, 84215 Bratislava, Slovakia*

(Received June 7, 1993)

4-Alkylthio-5-(*p*-nitro-phenyl)-1,3-dithiole-2-thiones **4a–e**, 4-alkylthio-5-(*p*-, bzw. *o*-cyano-phenyl)-1,3-dithiole-2-thiones **4f**, **4g**, 4-alkylthio-5-pivaloyl-1,3-dithiole-2-thiones **4h–j** und 5-methylthio-2-thioxo-1,3-dithiole-4-carboxylic acid *N*-methyl-*p*-chlor- bzw. -*p*-methoxy-anilides **4k**, **4l** are obtained by reaction of the O-ethyl-S-substituted dithiocarbonates **3** with carbon disulfide/potassium tert. butoxyde in dry DMF and alkylation reagent. Treatment of 1,3-dithiole-2-thiones **4a–c** with mercuric acetate give 1,3-dithiole-2-ones **5a–c**. Carbonyl stretching frequencies of 2-oxo-substituted five-membered heterocycles I are discussed.

Key words: 1,3-Dithiole-2-thiones; 1,3-dithiole-2-ones, dithiocarboxylation; carbon disulfide; dithiocarbonates.

EINLEITUNG

Es besteht anhaltendes Interesse an der Synthese von für Tetrathiafulvalene wichtigen Ausgangsverbindungen,^{1,2,3,4} speziell 1,3-Dithiol-2-thion-Derivate. Wir haben gezeigt,⁵ daß zur Darstellung von 4,5-disubstituierten Verbindungen dieses Typs eine effiziente Methode die Umsetzung von Dithiokohlensäure-diestern mit Schwefelkohlenstoff ist.

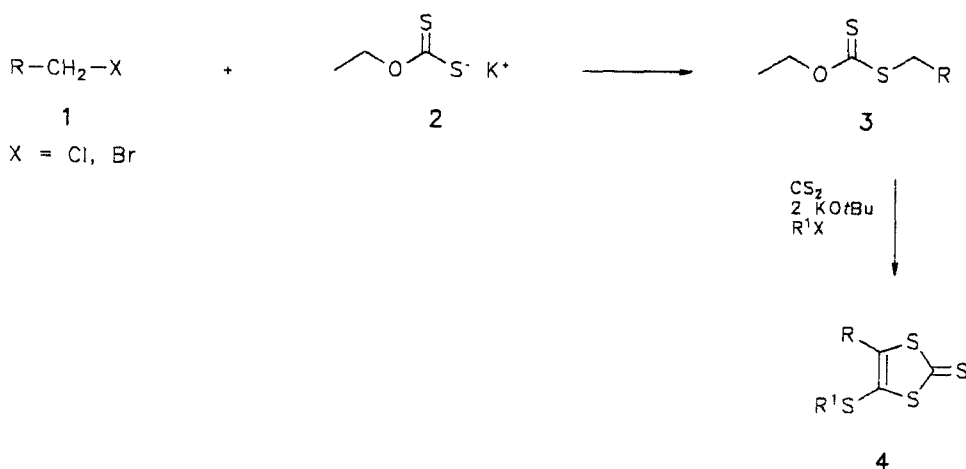
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Weiterführung unserer Untersuchungen zu Cyclokondensationen von methylenaktiven Dithiokohlensäureestern mit Schwefelkohlenstoff unter basischen Bedingungen^{6,7} haben wir eine Reihe Halogenmethylverbindungen **1**, wie *p*-Nitrobenzylbromid, *o*- bzw. *p*-Cyano-benzylbromid und 1-Brom-3,3-dimethyl-butan-2-on bzw. Chloressigsäure-*N*-methyl-(*p*-chlor-, oder *p*-methoxy-)anilid mit Kaliummethylxanthogenat **2** umgesetzt, um zu neuen 1,3-Dithiol-Verbindungen **4a–l** zu gelangen. Formal gehen zwei Moleküle Schwefelkohlenstoff ins Zielmolekül **4** ein. Im Gegensatz zu früher publizierten Verfahren^{7,8} ist es nicht notwendig, die intermediären substituierten Dithiocarbonate **3** in Substanz zu isolieren. Man kann

die Umsetzung als eine Eintopfreaktion durchführen, indem man zunächst bei einer Temperatur von 50–60°C in abs. DMF die ersten beiden Komponenten **1** und **2** zur Reaktion bringt. Anschließend kühlt man die Reaktionsmischung, die dann schon den Schwefelkohlenstoff enthält, auf –10°C ab und gibt unter Schutzgas (Argon) und Rühren das Kalium-*tert.*-butylat hinzu. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wird alkylert.

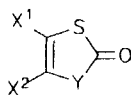
Auf diese Weise werden die in Tabelle II zusammengefaßten neuen Verbindungen **4a–l** erhalten. Die Anwendung dieser von uns aufgefundenen Methode führt hier erstmals zu arylsubstituierten 1,3-Dithiol-2-thionen **4a–g**. Die Anwesenheit einer Akzeptorgruppe im Arylrest scheint notwendig, weil es bisher nicht gelang andere Benzylidithiokohlensäureester in dieser Reaktion erfolgreich einzusetzen.⁹

Tabelle III sind die spektroskopischen Daten der Verbindungen **4a–l** zu entnehmen.



4	R	R'
a	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₃
b	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅
c	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂
d	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂
e	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	o-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂
f	o-CN-C ₆ H ₄	CH ₃
g	p-CN-C ₆ H ₄	CH ₃
h	(CH ₃) ₃ CCO	CH ₃
i	(CH ₃) ₃ CCO	C ₂ H ₅
j	(CH ₃) ₃ CCO	C ₆ H ₅ CH ₂
k	p-Cl-C ₆ H ₄ (NCH ₃)CO	CH ₃
l	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ (NCH ₃)CO	CH ₃

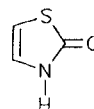
SCHEMA 1



I



II

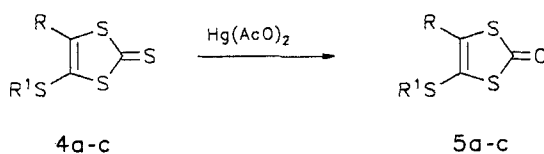


III

SCHEMA 2

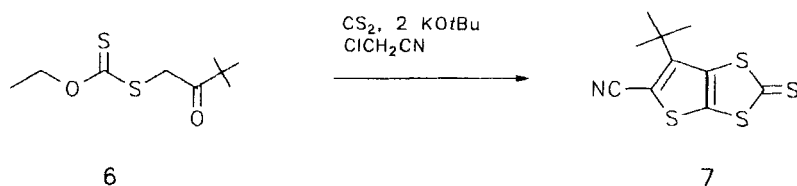
TABELLE I
Carbonylvalenzschwingungsfrequenzen von substituierten 1,3-Dithiol-2-onen Ia-f und 3-Phenyl-1,3-thiazolin-2-onen Ig-m

Nr.	Y	X ¹	X ²	ν(C=O) _{cycl.} , cm ⁻¹		ν(C=O) _{X_l(X_t)} , cm ⁻¹		Lit.
				CHCl ₃	CCl ₄	CHCl ₃	CCl ₄	
Ia	S	EtOCO	MeS	1660.0	1667.6	1692.4	1702.8	12
Ib	S	PhCO	MeS	1667.2	1672.8	1644.8	1646.0	12
Ic	S	4-ClPhCO	MeS	1670.0	1677.6	1659.6	1664.0	12
Id	S	4-NO ₂ Ph	EtS	1686.4	1688.4	-	-	
Ie	S	4-NO ₂ Ph	PhCH ₂ S	1684.8	1687.2	-	-	
If	S	4-NO ₂ Ph	MeS	1686.4	1688.8	-	-	
Ig	PhN	EtOCO	MeS	1663.2	1671.4	1692.8	1698.4	13
Ih	PhN	MeOCO	MeS	1666.8	1673.6	1694.0	1699.2	13
Ii	PhN	MeOCO	PhCH ₂ S	1666.4	1672.4	1694.8	1699.2	9
Ik	PhN	MeOCO	NCCH ₂ S	1669.2	1672.0	1694.4	1701.2	9
Il	PhN	EtOCO	MeCOCH ₂ S	1664.4	1671.5	1692.8	1699.2	9
Im	PhN	EtOCO	2-ClPhCH ₂ S	1662.4	1669.4	1692.8	1698.4	



5	R	R ¹
a	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₃
b	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅
c	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂

SCHEMA 3



SCHEMA 4

Die Verbindungen **4a–c** lassen sich mit Quecksilber(II)acetat umsetzen. Dabei bilden sich die entsprechend substituierten 1,3-Dithiol-2-one **5a–c**. In den IR-Spektren dieser Verbindungen Id–f (vgl. Tabelle I und Schema 2) sind Valenzschwingungs-Banden der Carbonylgruppe im fünfgliedrigen Ring/ $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{cycl.}}$ / im Bereich von $1680\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ vorhanden, die um $20\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ höher liegen, als die in den unsubstituierten Verbindungen II und III.^{10,11} Die Valenzschwingungen der Alkoxy-carbonyl-Substituenten $\text{X}^1/\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{X}^1}$ / erscheinen bei höheren Wellenzahlen (Verb. Ia, Ig–m), während die der Aroylreste (Verb. Ib, Ic) niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zur Absorption von $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{cycl.}}$ beobachtet werden. Dies steht in Übereinstimmung mit unterschiedlichen elektronischen Effekten der Substituenten X^1 und X^2 .

Die für die 1,3-Dithiol-2-thione typischen intensiven Banden im Bereich von $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ sind verschwunden. Dieser Vergleich gestattet es, in der Zuordnung der Banden der IR-Spektren Klarheit zu gewinnen. Demnach kann geschlossen werden, daß es sich bei den Banden im angegebenen Bereich für die Verbindungen **4a–c** um die Gruppierung $\text{S}_2\text{C}=\text{S}$ handelt.

Bei der Umsetzung des O-Ethyl-S-pivaloylmethyl-dithiocarbonats **6** mit Schwefelkohlenstoff und Chloracetonitril als Alkylierungskomponente wird unter Cyclisierung und Wasserabspaltung sofort das 6-*tert.*-Butyl-2-thioxo-thieno[2,3-*d*]-1,3-dithiol-5-carbonitril **7** erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man nur das Signal für die *tert.*-Butylgruppe, während im IR-Spektrum die Carbonylbande fehlt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Zur Spektrenaufnahme dienten folgende Geräte: für IR-Spektren Zeiss-Spektrometer UR-20 bzw. M 80; für NMR-Spektren Brucker WP 200 bzw. AC 80.

Die IR-Spektren wurden in Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff-Lösung in NaCl-Küvetten von 0.1 und 1.0 mm aufgenommen. Die Konzentration der Lösungen wurde so gewählt, daß die maximale Durchlässigkeit der Banden der Region $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 25–30% betrug. Die Maxima der Absorptionsbanden wurden mit einer Genauigkeit von $\pm 0.2\text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Substituierte 1,3-Dithiol-2-thione **4a–l**

Äquimolare Mengen (10 mmol) der entsprechenden Halogenmethylverbindung **1** (*p*-Nitro-benzylbromid, *o*- bzw. *p*-Cyano-benzylbromid bzw. 1-Brom-3,3-dimethyl-butan-2-on, Chloressigsäure-*N*-methyl- (*p*-chlor-, oder *p*-methoxy-)-anilid) und Kaliummethylxanthogenat **2** werden in abs. DMF 2 h bei $50\text{--}60^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend kühlt man auf -10°C ab, gibt Schwefelkohlenstoff (0,6 ml, 10 mmol) zu und fügt dann unter Rühren und Schutzgasatmosphäre (Argon) Kalium-*tert.*-butylat (2,24 g, 20 mmol) portionsweise hinzu. Nach 2 h Rühren bei RT setzt man das Alkylierungsreagenz (10 mmol) zu und rührt erneut 2 h. Danach gießt man auf Eis (ca. 150 g), säuert mit konz. Salzsäure an und saugt den

TABELLE II

4-Alkylthio-5-(*p*-nitro-phenyl)-1,3-dithiol-2-thione **4a-e**, 4-Alkylthio-5-(*p*-, bzw. *o*-cyano-phenyl)-1,3-dithiol-2-thione **4f**, **4g**, 4-Alkylthio-5-pivaloyl-1,3-dithiol-2-thione **4h-j** und 5-Methylthio-2-thioxo-1,3-dithiol-4-carbonsäure-*N*-methyl-*p*-chlor- bzw. -*p*-methoxy-anilid **4k**, **4l**.

Pro- dukt	Ausb. (%)	Schmp. (°C) (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse (ber./gef.)			
				C	H	N	S
4a	61	143-144 (<i>n</i> -BuOH)	C ₁₀ H ₇ NO ₂ S ₄ (301.43)	39.85	2.34	4.65	42.55
				39.84	2.30	4.44	42.59
4b	85	114-115 (<i>n</i> -BuOH)	C ₁₁ H ₉ NO ₂ S ₄ (315.46)	41.88	2.88	4.44	40.66
				42.18	2.90	4.47	40.66
4c	69	105-106 (<i>n</i> -BuOH)	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ S ₄ (377.51)	50.90	2.94	3.71	33.97
				50.99	2.99	3.81	34.01
4d	71	101.5-103 (EtOH)	C ₁₆ H ₁₀ ClNO ₂ S ₄ (411.95)	46.65	2.44	3.40	31.13
				46.90	2.51	3.48	31.10
4e	71	158-159 (<i>n</i> -BuOH)	C ₁₆ H ₁₀ ClNO ₂ S ₄ (411.95)	46.65	2.44	3.40	31.13
				46.86	2.46	3.45	31.16
4f	31	141-142 (<i>n</i> -BuOH)	C ₁₁ H ₇ NS ₄ (281.43)	46.94	2.50	4.97	45.56
				46.89	2.56	4.73	45.75
4g	61	166-167 (<i>n</i> -BuOH)	C ₁₁ H ₇ NS ₄ (281.43)	46.94	2.50	4.97	45.56
				46.65	2.47	4.66	45.76
4h	44	86-87.5 (EtOH)	C ₉ H ₁₂ OS ₄ (264.43)	40.88	4.57		48.49
				41.21	4.62		48.47
4i	35	73-74 (EtOH)	C ₁₀ H ₁₄ OS ₄ (278.46)	43.13	5.06		46.05
				43.27	5.03		46.18
4j	60	114-115 (EtOH)	C ₁₅ H ₁₆ OS ₄ (340.53)	52.90	4.73		37.65
				52.96	4.71		37.59
4k	36	107-108 (EtOH)	C ₁₂ H ₁₀ ClNOS ₄ (347.91)	41.42	2.89	4.02	36.86
				41.57	3.03	4.07	36.85
4l	69	103-105 (EtOH)	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ S ₄ (343.49)	45.45	3.81	4.07	37.33
				45.64	3.82	4.14	37.42

TABELLE III
Spektroskopische Daten der Verbindungen 4a–i

Pro- dukt	IR (Nujol, ν in cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm)
4a	1010, 1060, 1070 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	2.45 (s, 3H, SCH_3), 7.64 (d, 2H, Arom.), 8.28 (d, 2H, Arom.)
4b	1050, 1080 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	1.25 (t, 3H, CH_3), 2.84 (q, 2H, SCH_2), 7.65 (d, 2H, Arom.), 8.28 (d, 2H, Arom.)
4c	1010, 1030, 1070 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	3.92 (s, 2H, SCH_2), 7.06 (m, 2H, Arom.), 7.18 (m, 3H, Arom.), 7.26 (d, 2H, Arom.), 8.11 (d, 2H, Arom.)
4d	1010, 1050, 1080 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	3.86 (s, 2H, SCH_2), 6.95 (d, 2H, Arom.), 7.14 (d, 2H, Arom.), 7.23 (d, 2H, Arom.), 8.15 (d, 2H, Arom.)
4e	1000, 1030, 1060 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	4.01 (s, 2H, SCH_2), 7.04–7.25 (m, 6H, Arom.), 8.10 (d, 2H, Arom.)
4f	2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1025, 1050 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	2.48 (s, 3H, SCH_3), 7.43–7.82 (m, 4H, Arom.)
4g	2215 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1005, 1055, 1075 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	2.44 (s, 3H, SCH_3), 7.58 (d, 2H, Arom.), 7.73 (d, 2H, Arom.)
4h	1615 ($\text{C}=\text{O}$), 1000, 1020, 1060 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	1.29 (s, 9H, $3\cdot\text{CH}_3$), 2.54 (s, 3H, SCH_3)
4i	1610 ($\text{C}=\text{O}$), 1020, 1040, 1060 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	1.29 (s, 9H, $3\cdot\text{CH}_3$), 1.50 (t, 3H, CH_3), 2.98 (q, 2H, SCH_2)

TABELLE III (Continued)

Pro- dukt	IR (Nujol, ν in cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm)
4j	1610 (C=O), 1000, 1010, 1065 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	1.26 (s, 9H, $3\cdot\text{CH}_3$), 4.16 (s, 2H, SCH_2), 7.38 (s, 5H, Arom.)
4k	1600 (C=O), 1035 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	2.37 (s, 3H, SCH_3), 3.36 (s, 3H, NCH_3), 7.14 (d, 2H, Arom.), 7.36 (d, 2H, Arom.)
4l	1600 (C=O), 1025 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$)	2.39 (s, 3H, SCH_3), 3.33 (s, 3H, NCH_3), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 6.87 (d, 2H, Arom.), 7.10 (d, 2H, Arom.)

TABELLE IV
4-Alkylthio-5-(*p*-nitro-phenyl)-1,3-dithiol-2-one **5a-c**

Pro- dukt	Ausb. (%)	Schmp. ($^{\circ}\text{C}$) (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse (ber./gef.)			
				C	H	N	S
5a	79	95-96.5 (EtOH)	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}_3$ (285.36)	42.09	2.47	4.91	33.71
				42.30	2.47	4.85	33.72
5b	68	63-64 (EtOH)	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}_3$ (299.38)	44.13	3.03	4.67	32.12
				44.03	3.24	4.58	32.04
5c	63	109-111 (EtOH)	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}_3$ (361.47)	53.17	3.08	3.88	26.61
				53.51	3.19	3.85	26.72

Niederschlag ab. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen kristallisiert man um. Die experimentellen und spektroskopischen Daten der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen sind den Tabellen II und III zu entnehmen.

4-Alkylthio-5-(*p*-nitro-phenyl)-1,3-dithiol-2-one **5a-c**

10 mmol des entsprechenden 4-Alkylthio-5-(*p*-nitro-phenyl)-1,3-dithiol-2-thions **4a-c** werden in 50 ml Chloroform gelöst. Unter starkem Rühren wird die Mischung mit 3,2 g Quecksilber-(II)-acetat in 50 ml Eisessig versetzt. Nach 5 h rückfließendem Erhitzen saugt man den Ansatz nach dem Abkühlen durch eine mit wasserfreiem Natriumsulfat halb gefüllte Nutsche. Man wäscht mehrmals mit Chloroform und verdünnt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser. Unter starkem Rühren wird solange portionsweise Natriumcarbonat eingetragen, bis entsäuert ist. Danach wird die Chloroformphase abgetrennt, 3 mal mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und i. V. eingengt.

TABELLE V
Spektroskopische Daten der Verbindungen 5a–c

Produkt	IR (Nujol, ν in cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm)
5a	1650, 1680 (C=O)	2.40 (s, 3H, SCH_3), 7.65 (d, 2H, Arom.), 8.26 (d, 2H, Arom.)
5b	1650, 1700 (C=O)	1.23 (t, 3H, CH_3), 2.79 (q, 2H, SCH_2), 7.64 (d, 2H, Atom.), 8.25 (d, 2H, Arom.)
5c	1650, 1695 (C=O)	3.88 (s, 2H, SCH_2), 7.04–7.26 (m, 7H, Arom.), 8.07 (d, 2H, Arom.)

Der feste Rückstand wird entsprechend umkristallisiert (Tabelle IV). Die physikalischen und analytischen Daten finden sich in Tabellen IV und V.

6-tert.-Butyl-2-thioxo-thieno[2,3-d]-1,3-dithiol-5-carbonitril 7

Äquimolare Mengen (10 mmol) 1-Brom-3,3-dimethyl-butan-2-on) und Kaliumethylxanthogenat **2** werden in abs. DMF 2 h bei 50–60°C gerührt. Anschließend kühlt man auf –10°C ab, gibt Schwefelkohlenstoff (0,6 ml, 10 mmol) zu und fügt dann unter Rühren und Schutzgasatmosphäre (Argon) Kalium-*tert.*-butylat (2,24 g, 20 mmol) portionsweise hinzu. Nach 2 h Rühren bei RT setzt man Chloracetonitril (1,51 g, 20 mmol) zu und rührt erneut 2 h. Danach gießt man auf Eis (ca. 150 g), extrahiert mit Ether, engt i. V. ein und versetzt den Rückstand mit einer ethanolischen Natriumethanolatlösung. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und aus *n*-Butanol umkristallisiert.

Ausb.: 1,25 g (46%), Schmp.: 207–209°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NS}_4$ ber. C 44,25 H 3,34 N 5,16 S 47,24

(271,41) gef. C 43,99 H 3,48 N 4,84 S 47,14

IR (Nujol): $\nu = 2200$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1045, 1085 ($\text{S}_2\text{C}=\text{S}$) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,53$ (s) ppm.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Unterstützung unserer Arbeit.

LITERATUR

1. G. Schukat, A. M. Richter und E. Fanghänel, *Sulfur Rep.*, **7**, 155–240 (1987).
2. H. Gotthardt, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky und C. W. Rees, Hrsg.), Bd. 6, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 813–1074.

3. N. Lozac'h und M. Stavaux, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **27**, 151–239 (1980).
4. I. V. Sudmale, G. V. Tormos, V. Yu. Khodorkovsky, A. S. Edzina, O. J. Neilands und M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **58**, 1355–1358 (1993).
5. M. Augustin, W. Dölling und A. Vogt, *Z. Chem.*, **23**, 333 (1983).
6. W. Dölling, K. Friedemann, F. Heinemann und H. Hartung, *Z. Naturforsch. Teilb*, **46b**, 1251–1257 (1991).
7. W. Dölling, A. Vogt und M. Augustin, *Monatsh. Chem.*, **120**, 879–889 (1989).
8. W. Dölling, M. Augustin und R. Ihrke, *Synthesis*, 655 (1987).
9. W. Dölling, K. Sperk und M. Augustin, *J. prakt. Chem.*, **332**, 671–678 (1990).
10. R. Mecke, R. Mecke und A. Lüttringhaus, *Chem. Ber.*, **90**, 975 (1957).
11. M. G. Ettinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4699 (1950).
12. W. Dölling, A. Vogt und M. Augustin, *Z. Naturforsch. Teil b*, **46b**, 133–138 (1991).
13. M. Augustin, W. Dölling und W.-D. Rudolf, *Z. Chem.*, **29**, 445 (1989).