

# HEINZ FIEDLER

## Darstellung von Hydroxy-2-oxo- bzw. -2-thion-1.3-benzoxathiolen

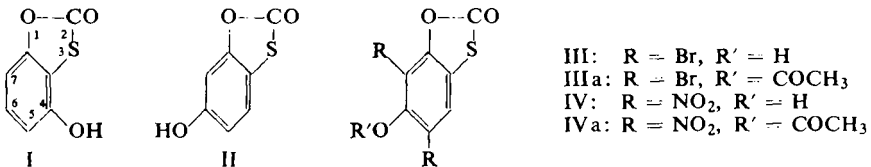
Aus dem Chemischen Laboratorium der Universitäts-Hautklinik Rostock  
(Eingegangen am 21. November 1961)

Die Konstitution des aus Resorcin dargestellten 6-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiols wird bewiesen. 5-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiole werden aus Benzochinonen über die 2-Imino-Verbindungen dargestellt: a) durch Anlagerung von Natriumthiosulfat in essigsaurer Lösung und nachfolgendem Austausch des Sulfits durch Cyanid, b) durch Addition von Rhodanwasserstoffsäure. Mehrere Benzo-bis-1.3-oxathiole werden beschrieben. Die Additionsverbindungen aus Benzochinonen und Kaliumäthylxanthogenat werden durch Erhitzen in saurer Lösung in 5-Hydroxy-2-thion-1.3-benzoxathiole umgewandelt.

In unsere Versuche zur Synthese antimykotisch wirksamer Substanzen<sup>1)</sup> wollten wir rhodansubstituierte Phenole und Chinone einbeziehen. Dabei fanden wir neue Synthesen für 5-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiole. Die Beschäftigung mit dieser Stoffklasse schien lohnenswert, da die als 4-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol (I) bezeichnete Verbindung (Wirkstoff des Stepins<sup>®</sup>) keratolytische, seboregulierende, hyperämisierende und antimikrobielle Eigenschaften besitzt<sup>2)</sup> und für die Behandlung von Acne, Seborrhoe<sup>3)</sup> und Psoriasis<sup>4)</sup> empfohlen wird.

### 6-HYDROXY-2-OXO-1.3-BENZOXATHIOL

G. MACHEK<sup>5)</sup> setzte erstmalig Resorcin und Hydrochinon mit Kaliumrhodanid und Brom um, konnte jedoch nur schmierige Substanzen gewinnen. Wird das Dirhodan dagegen elektrolitisch erzeugt, so soll sich Rhodan-resorcin bilden<sup>6,7)</sup>. Die Umsetzung von Resorcin mit Kupfer(II)-rhodanid<sup>8-10)</sup> führt zu einem Hydroxy-2-imino-1.3-benzoxathiol, das beim Er-



<sup>1)</sup> H. ZINNER und H. FIEDLER, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **291**, 330, 480, 493 [1958].

<sup>2)</sup> D. A. S. 1023 562, C. **1958**, 13649; H. TRONNIER, Arzneimittel-Forsch. **8**, 647 [1958].

<sup>3)</sup> O. EITEL, Med. Klin. **53**, 1871 [1958]; K. RAUHUT, Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. **29**, 327 [1960], u. a.

<sup>4)</sup> H. W. KELLING und H. EISSNER, Med. Welt **1959**, 1298, u. a.

<sup>5)</sup> Mh. Chem. **63**, 216 [1933].

<sup>6)</sup> RÖHM & HAAS CO, Franz. Pat. 702829, C. **1931** II, 1490.

<sup>7)</sup> CILAG LTD., Engl. Pat. 718322, C. A. **49**, 12545 [1955].

<sup>8)</sup> KALLE & CO AG, Franz. Pat. 852020, C. **1940** II, 1360.

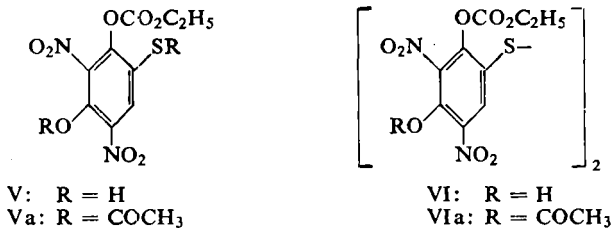
<sup>9)</sup> Mh. Chem. **81**, 293 [1950].

<sup>10)</sup> Bull. chem. Soc. Japan **29**, 419 [1956].

hitzen in saurer Lösung ein Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol (I oder II) liefert. M. PANTLITSCHKO und H. BENDER<sup>9)</sup> schrieben ihrer Verbindung (Schmp. 160°) die Konstitution I zu, da durch Nitrierung und Entschwefelung ein 4.6-Dinitro-resorcin entstand. Dagegen konnten Y. URUSHIBARA und G. KOGA<sup>10)</sup> ihre Verbindung (Schmp. 154.5–155°) in Bis-[2.4-dimethoxyphenyl]-disulfid umwandeln und damit Formel II wahrscheinlich machen.

Nachdem wir sichergestellt hatten, daß die erwähnten Verbindungen identisch sind (Schmp. 158–158.5°), haben wir bei der Konstitutionsaufklärung beide Ringsysteme intakt gelassen. Aus 2.4-Dibrom-resorcin entstand mit Kupfersulfat und Ammoniumrhodanid 5.7-Dibrom-6-hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol (III), das mit der aus II und Brom erhaltenen Verbindung identisch war. Zur Charakterisierung wurde außerdem das Acetat (IIIa) dargestellt.

Der Konstitutionsbeweis für I<sup>9)</sup> gründet sich auf ein Dinitro-hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol vom Schmp. 105°. Dagegen stellten wir fest, daß 5.7-Dinitro-6-hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol (IV, Schmp. 134–135°) durch Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol<sup>9)</sup> eine Depression um etwa 30° erleidet und nur mit hydroxylfreien Lösungsmitteln unzersetzt gereinigt werden kann. Mit Acetanhydrid kann IV ohne Veränderung bei Raumtemperatur acetyliert werden.



Durch kurzes Erhitzen von IV in Äthanol wird der Oxathiolring geöffnet und 3.5-Dinitro-4-hydroxy-2-carbäthoxyoxy-thiophenol (V) gebildet. Jodlösung oxydiert V zu einem Disulfid (VI), es werden jedoch mehrere Stunden bis zur Vollendung der Reaktion benötigt. Mit Blei(II)-acetat und Quecksilber(II)-chlorid werden typische Salze gefällt. Die Diacetate Va und VIa unterscheiden sich deutlich voneinander.

Während 2-Oxo-naphtho[1.2-d][1.3]oxathiol<sup>11)</sup> und 6-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol<sup>12)</sup> durch Natriumäthylat bzw. durch aliphatische Amine an der O–CO-Bindung gespalten werden, wird also durch die beiden elektronenanziehenden Nitrogruppen die S–CO-Bindung weitgehend gelockert. Eine Nitrogruppe genügt dazu nicht, denn 5-Nitro-6-hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol ist gegen siedendes Äthanol völlig beständig.

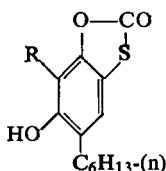
Um den Einfluß der verbesserten Lipidlöslichkeit auf die antimikrobielle Wirksamkeit zu untersuchen, wurde 4-Hexyl-resorcin mit Hilfe des Kupferrhodanid-Verfahrens in 6-Hydroxy-2-oxo-5-hexyl-1.3-benzoxathiol (VII) übergeführt. In guter Ausbeute konnte VII bromiert (VIIa) und mit Sulfurylchlorid chloriert (VIIb) werden.

Da II in *ortho*-Stellung zur Hydroxylgruppe substituierbar war, versuchten wir einen weiteren Oxathiolring anzugliedern. Während die Kupferrhodanid-Methode

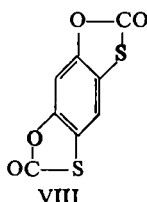
<sup>11)</sup> A. STEVENSEN und S. SMILES, J. chem. Soc. [London] 1930, 1740.

<sup>12)</sup> V. OUPÉROFF-URNÉ, Acta chem. scand. 4, 1393 [1950]. Diäthylthiocarbaminsäure-S-[2.4-dihydroxy-phenylester] war gegen Jod unter den bei V gewählten Bedingungen völlig beständig.

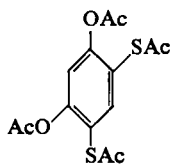
versagte, gelang die Substitution mit Natriumrhodanid und Brom. Durch Erhitzen der sauren Lösung bildete sich 2.6-Dioxo-benzo[1.2-*d*:5.4-*d'*]bis[1.3]oxathiol (VIII).



VII: R = H  
VIIa: R = Br  
VIIb: R = Cl



VIII



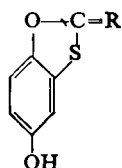
IX  
Ac = CO · CH<sub>3</sub>

Zur Konstitutionsaufklärung wurde VIII mit Natronlauge verseift und mit Acetanhydrid zu 1.3-Diacetoxy-4.6-bis-acetylmercapto-benzol (IX) umgesetzt, das mit der aus 1.3-Dihydroxy-benzol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid<sup>13)</sup> dargestellten Verbindung identisch war.

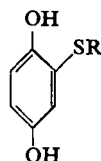
#### 5-HYDROXY-2-OXO-1.3-BENZOXATHIOL

5-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol (X) wurde von H. BURTON und S. B. DAVID<sup>14)</sup> durch Erhitzen von *S*-[2.5-Dihydroxy-phenyl]-isothiuroniumchlorid in essigsaurer Lösung dargestellt. Eine neue Synthesemöglichkeit boten die Alkalisalze der *S*-[2.5-Dihydroxy-phenyl]-thioschwefelsäure (XIII), die man leicht durch Anlagerung von Natriumthiosulfat an Benzochinon in essigsaurer Lösung erhält<sup>15)</sup>. Betrachtet man die Thiosulfate als Sulfenyl-sulfite, so wird es leicht verständlich, daß sie in guter Ausbeute das Sulfit gegen das stärker *S*-nucleophile Cyanid austauschen<sup>16)</sup>.

Jedoch schließt das intermediär entstehende Rhodan-hydrochinon (XIV) sofort den Ring zu 5-Hydroxy-2-imino-1.3-benzoxathiol (XI).



X: R = O  
XI: R = NH  
XII: R = S



XIII: R = SO<sub>3</sub>K  
XIV: R = CN

Das IR-Spektrum von XI zeigt keine Rhodanschwingungen bei 2230/cm, jedoch eine deutliche NH-Bande bei 3300/cm. Die starke Absorption zwischen 2600 und 3200/cm läßt auf ausgeprägte intermolekulare Wasserstoffbrücken schließen.

Durch Erhitzen von XI in essig- oder salzsaurer Lösung erhält man 5-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol (X), das in seinen Eigenschaften mit der Substanz von BURTON und DAVID<sup>14)</sup> übereinstimmt.

<sup>13)</sup> J. POLLAK und E. RIESZ, Mh. Chem. 50, 251 [1928].

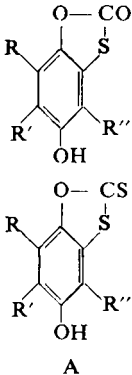
<sup>14)</sup> J. chem. Soc. [London] 1952, 2193.

<sup>15)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Dtsch. Reichs-Pat. 175070, C. 1906 II, 1467; G. HELLER, J. prakt. Chem. [2] 108, 257 [1924].

<sup>16)</sup> A. J. PARKER und N. KHARASCH, Chem. Reviews 59, 583 [1959].

Bei der Synthese substituierter Derivate von X wurden die Arylthiosulfate meist nicht isoliert, sondern die Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, auf pH 7 eingestellt, mit Kaliumcyanid versetzt und das substituierte XI mit Salzsäure und Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Die Synthese führte bei Benzochinonen mit 2 gleichen Substituenten zu guten und eindeutigen Ergebnissen (XV bis XX).

4.6-Dichlor- (XIX), 4.6-Dibrom- (XX) und 4.6-Dinitro-5-hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol konnten auch durch entsprechende Substitution von X dargestellt werden. Ebenso wurden XV und XVII in 6-Stellung bromiert.



- XV: R = R' = CH<sub>3</sub>, R' = H  
 XVI: R = R' = Cl, R' = H  
 XVII: R = R' = Br, R' = H  
 XVIII: R = H, R' = R'' = CH<sub>3</sub>  
 XIX: R = H, R' = R'' = Cl  
 XX: R = H, R' = R'' = Br  
 XXI: R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = H, R'' = CH<sub>3</sub>  
 XXII: R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = Br, R'' = CH<sub>3</sub>  
 XXIII: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = R'' = H  
 XXIV: R = R' = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Thymochinon lieferte, wie nach vergleichbaren Reaktionen zu erwarten war, 5-Hydroxy-2-oxo-4-methyl-7-isopropyl-1.3-benzoxathiol (XXI). Die Konstitution wurde dadurch bewiesen, daß durch Bromierung von XXI und aus 6-Brom-thymochinon die gleiche Verbindung XXII entstand. Dagegen addierte 3-Brom-thymochinon unter den beschriebenen Bedingungen kein Thiosulfat.

Phenylbenzochinon soll Natriumthiosulfat ausschließlich zu S-[2.5-Dihydroxy-biphenyl-(4)]-thioschwefelsäure<sup>17)</sup> anlagern. Unter Verwendung dieser Vorschrift erhält man jedoch ein Gemisch phenyl-substituierter 5-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiole, aus dem nur das höherschmelzende Isomere (XXIII) in reiner Form isoliert werden konnte. Da in 7-Phenyl-5-hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol (XXIII) ohne Schwierigkeiten zwei Atome Brom eingeführt werden konnten, war die Konstitution gesichert. Bei Kontrollversuchen gelang es nicht, in die freie 7-Stellung (z. B. XVIII oder XX) ein Bromatom einzuführen (vgl. l. c.<sup>18)</sup>), während eine freie *ortho*-Stellung mit Leichtigkeit bromiert wurde (XV und XVII). Durch alkalische Verseifung wurde XXIII in 1.4-Dihydroxy-6-mercapto-2-phenyl-benzol übergeführt, mit Methyljodid die Sulfhydrylgruppe veräthert und zu 6-Methylmercapto-2-phenyl-benzochinon oxidiert. Wahrscheinlich ist diese Verbindung mit der als 5-Methylmercapto-2-phenyl-benzochinon beschriebenen Substanz<sup>17)</sup> identisch (s. a. später).

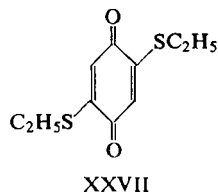
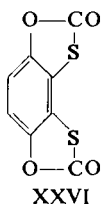
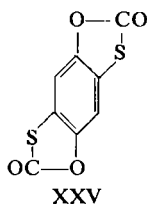
Andere monosubstituierte Benzochinone (Chlor-, Brom-benzochinon, Toluchinon) liefern Gemische von Isomeren, über deren Auftrennung und Konstitutionsaufklärung später berichtet wird.

<sup>17)</sup> W. ALCALAY, *Helv. chim. Acta* **30**, 578 [1947].

<sup>18)</sup> B. SMITH, *Acta chem. scand.* **11**, 839 [1957].

Die *S*-[2.5-Dihydroxy-phenyl]-thioschwefelsäure (entspr. XIII) kann mit Kaliumdichromat zum entsprechenden Chinon oxydiert und durch erneute Reaktion mit Natriumthiosulfat zum überwiegenden Teil in [2.5-Dihydroxy-phenyl-(1.4)]-bis-thioschwefelsäure („ $\beta$ -Hydrochinon-dithiosulfonsäure“<sup>15)</sup>) umgewandelt werden. Durch Umsetzung mit Kaliumcyanid und anschließende Säurebehandlung gewinnt man schwerlösliches 2.6-Dioxo-benzo[1.2-*d*:4.5-*d'*]bis[1.3]oxathiol (XXV). Gleichzeitig muß [3.6-Dihydroxy-phenyl-(1.2)]-bis-thioschwefelsäure entstehen, da man aus dem Filtrat wenig 2.5-Dioxo-benzo[2.1-*d*:3.4-*d'*]bis[1.3]oxathiol (XXVI) isolieren kann.

In schlechter Ausbeute erhält man XXV durch Rhodanierung von X mit Kaliumrhodanid und Brom.



In üblicher Weise wurde XXV zum 2.5-Dimercapto-hydrochinon verseift, die Sulfhydrylgruppen mit Äthylbromid veräthert und dann mit Eisen(III)-chlorid zum 2.5-Bis-äthylmercapto-benzochinon (XXVII) oxydiert. Für das bereits bekannte XXVII wurde der endgültige Konstitutionsbeweis erbracht, indem 2.5-Dichlor-benzochinon mit Natriumäthylmercaptid umgesetzt wurde. Das leicht zersetzbare 2.5-Dimercapto-hydrochinon konnte als 1.4-Diacetoxy-2.5-bis-acetylmercapto-benzol charakterisiert werden.

Als Oxydationsmittel für die *S*-[2.5-Dihydroxy-phenyl]-thioschwefelsäure ist auch Benzochinon verwendbar, indem man Natriumthiosulfat langsam in eine essigsäure Lösung von Benzochinon eintropfen läßt, so daß stets ein Überschuß von Benzochinon vorhanden ist. Die mit Kaliumchlorid ausgefällte Substanz bestand zum überwiegenden Teil aus dem Kaliumsalz der [3.6-Dihydroxy-phenyl-(1.2)]-bis-thioschwefelsäure („ $\alpha$ -Hydrochinondithiosulfonsäure“<sup>15, 19)</sup>), wie durch Umwandlung in XXVI nachgewiesen wurde. Durch Umkristallisieren des Kaliumsalzes wurde eine geringe Menge [2.5-Dihydroxy-phenyl-(1.4)]-bis-thioschwefelsäure abgetrennt, außerdem verblieb in dem essigsäuren Filtrat *S*-[2.5-Dihydroxy-phenyl]-thioschwefelsäure. Das aus XXVI dargestellte 2.3-Dimercapto-hydrochinon wurde ebenfalls als Tetraacetat charakterisiert.

Der Umweg über die Arylthiosulfate läßt sich umgehen, wenn man direkt Rhodanwasserstoffsäure an Benzochinone anlagert. Wäßrige Rhodanwasserstoffsäure reagiert jedoch sehr langsam mit Benzochinon, so daß ein Teil des in saurer Lösung offenbar beständigeren Rhodan-hydrochinons durch überschüssiges Chinon zu Rhodanbenzochinon oxydiert wird und erneut Rhodanwasserstoffsäure zu 2.5-Dirhodan-hydrochinon anlagert. Man gewinnt deshalb (außer X) eine geringe Menge XXV. Substituierte Benzochinone sind dieser Methode nicht zugänglich.

<sup>19)</sup> J. RZYMKOWSKI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 31, 371 [1925].

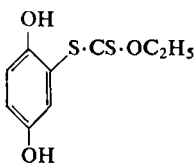
Bei Einwirkung von Kaliumrhodanid und Salzsäure auf Benzochinon soll über intermediär gebildetes Rhodan-hydrochinon ein Thiocarbamidsäure-*S*-[2.5-dihydroxy-phenylester] (Schmp. 152°) entstehen, der durch Kochen mit Salzsäure in eine Verbindung vom Schmp. 167–170° übergeht<sup>15)</sup>. Bei der Nacharbeitung ergab sich, daß beim Abstumpfen der sauren Lösung XI (Schmp. 148.5–150°, Zers.) ausfällt, das durch Salzsäure in bekannter Weise in X (Schmp. 175.5–176°) umgewandelt wird. In einigen Fällen verfährt man günstiger umgekehrt, indem man das entsprechende Chinon dem Gemisch aus Kaliumrhodanid und Salzsäure zufügt. Die Salzsäure kann durch Schwefelsäure ersetzt werden. Auch substituierte 5-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiole können auf diesem Wege schnell und in guter Ausbeute synthetisiert werden (z. B. XV, XVIII).

Rhodanwasserstoffsäure bevorzugt bei der Addition an monosubstituierte Benzochinone teilweise andere Stellungen als Thioschwefelsäure, so wird aus Phenylbenzochinon mit Kaliumrhodanid und Salzsäure 5-Hydroxy-2-oxo-6-phenyl-1.3-benzoxathiol (XXIV) gebildet. Durch Verseifen von XXIV, partielle Methylierung und folgende Oxydation gelangt man zu demselben 5-Methylmercapto-2-phenyl-benzochinon wie bei der Umsetzung von 5-Chlor-2-phenyl-benzochinon mit Natrium-methylmercaptid. Außerdem läßt sich in XXIV (im Gegensatz zu XXIII) nur ein Bromatom einführen.

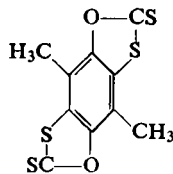
Die in der Resorcinreihe bewährte Kupferrhodanid-Methode liefert mit Hydrochinon nur einigermaßen befriedigende Ergebnisse, wenn man die Reaktionslösung ohne vorherige Isolierung von XI zum Sieden erhitzt.

#### 5-HYDROXY-2-THION-1.3-BENZOXATHIOL

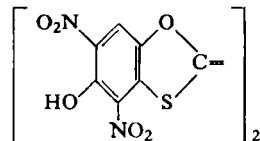
Setzt man eine ätherische Benzochinonlösung mit Kaliumäthylxanthogenat und verdünnter Essigsäure um, so soll ein Äthylxanthogensäure-*S*-[2.5-dihydroxy-phenylester] (XXVIII) entstehen, der mit verdünnter Salzsäure eine Substanz vom Schmp. 148–149° liefert<sup>15)</sup>. Da P. FRIEDLÄNDER und F. MAUTHNER<sup>20)</sup> durch Erhitzen von Äthylxanthogensäure-*S*-[2-hydroxy-phenylester] in saurer Lösung 2-Thion-1.3-benzoxathiol erhalten hatten, eröffnete sich über XXVIII ein Weg zu 5-Hydroxy-2-thion-



XXVIII



XXIX



XXX

1.3-benzoxathiol (XII). Die Verwendung ätherischer Benzochinonlösungen ergab jedoch schlechte Ausbeuten. Deshalb lösten wir das entsprechende Benzochinon in Eisessig (und Äthanol), fügten es schnell zu einer wäßrigen Lösung von Kaliumäthylxanthogenat und erhitzten anschließend direkt zum Sieden. Die Ausbeuten der dar-

<sup>20)</sup> Z. Farben- u. Textilchemie 3, 333 [1904], C. 1904 II, 1176.

gestellten Verbindungen (XV A bis XXIII A) lagen meist höher als 60% d. Th. (vgl. Tab. 2, S. 1783). Einige Verbindungen wurden mit Essigsäure bzw. Benzoesäure verestert.

Bei der Darstellung von XV A fällt als Nebenprodukt 4.8-Dimethyl-2.6-dithionbenzo[1.2-*d*:4.5-*d'*]bis[1.3]oxathiol (XXIX) an, das in besserer Ausbeute gebildet wird, wenn Kaliumäthylxanthogenatlösung langsam zu 2.5-Dimethyl-benzochinon tropft. Aus Phenyl-benzochinon bildet sich analog den Umsetzungen mit Thioschwefelsäure das 7-Phenyl-5-hydroxy-2-thion-1.3-benzoxathiol (XXIII A), denn man kann XXIII A genau wie XXIII in 6-Methylmercapto-2-phenyl-benzochinon umwandeln.

Natriumdiäthylthiocarbaminat und Ammoniumphenylthiocarbaminat waren zur Darstellung von XII ungeeignet.

Bei der Nitrierung von XII mit konz. Salpetersäure wird der Thion-Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert und 2 Moleküle werden zu XXX vereinigt. Ebenso wurde bei XVI A und XVIII A die Bildung von Schwefelsäure nachgewiesen, ohne daß jedoch organische Reaktionsprodukte zu fassen waren. Auch die Halogenierung von XII und seinen Derivaten veränderte die Substanzen tiefgreifend, so daß wir keine einfachen Substitutionsprodukte isolieren konnten.

Die antimykotische Wirksamkeit der Verbindungen wird im Reihenverdünnungstest gegenüber *Trichophyton mentagrophytes*, *Microsporium gypseum*, *Candida albicans*, *Scopulariopsis brevicaulis*, *Aspergillus candidus* und *Cephalosporium spec.* geprüft<sup>21</sup>. Die wirksamsten Verbindungen (z. B. II, VIII, X, XII, XIX, XX A, XXI, XXIV) hemmen in einer Konzentration von 20 µg/ccm völlig das Wachstum der Dermatophyten. Die Grenzkonzentrationen gegenüber Hefen und Schimmelpilzen liegen für die besten Verbindungen bei 100 µg/ccm. Über die Ergebnisse wird später ausführlich berichtet werden.

Die Analysen wurden zum Teil im Institut für Organische Chemie der Universität Rostock durchgeführt. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. ZINNER für sein freundliches Entgegenkommen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach BOETIUS bestimmt. Mit Eisen(III)-chlorid<sup>22</sup> färbten sich die Verbindungen blau oder violett.

1. 5.7-Dibrom-6-hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol (III): a) 3.35 g Brom in 40 ccm Eisessig fügt man unter Rühren zu 1.68 g 6-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol (II) in 20 ccm Eisessig. Nach 2 Stdn. wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und die Substanz aus 70-proz. Äthanol und anschließend aus Benzin/Benzol (2:3) umkristallisiert. Ausb. 2.95 g (91% d. Th.), Körner, Schmp. 186–186.5°.

b) 8.0 g (0.03 Mol) 2.4-Dibrom-resorcin werden in 250 ccm Wasser gelöst und bei 30° mit 15 g (0.06 Mol) Kupfersulfat in 50 ccm Wasser und 10 g (0.13 Mol) Ammoniumrhodanid in 30 ccm Wasser verrührt. Es fällt sofort schwarzes Kupfer(II)-rhodanid aus, man rührt je 1 Stde. bei 30° und bei 45°. Der hellgraue Niederschlag wird abgesaugt, mit 60 ccm 2*n* HCl und 200 ccm Äthanol ausgekocht, heiß abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Das Rohprodukt

<sup>21</sup> Wir möchten Frau Dipl.-Biol. U. KABEN auch an dieser Stelle danken.

<sup>22</sup> S. SOLOWAY und S. H. WILEN, *Analytic. Chem.* **24**, 979 [1952].

wird mit Benzol ausgekocht und wie oben umkristallisiert. Ausb. 2.42 g (25 % d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. mit III nach a) 185--186°.

$C_7H_2Br_2O_3S$  (326.0) Ber. C 25.79 H 0.62 Gef. C 26.08 H 0.64

*Acetat (IIIa)*: 1.63 g III (gewonnen nach 1a) bzw. 1b)), 5 ccm *Acetanhydrid* und 1 Tropfen *Perchlorsäure* werden 4 Stdn. bei 20° und 1 Stde. bei 80° umgesetzt. Durch die übliche Aufarbeitung erhält man 1.68--1.73 g (91--94 % d. Th.) Blättchen vom Schmp. 99.5--100.5° (aus Benzin).

$C_9H_4Br_2O_4S$  (368.0) Ber. C 29.37 H 1.09 Gef. C 29.10 H 1.31

2. *5,7-Dinitro-6-hydroxy-2-oxo-1,3-benzoxathiol (IV)*: 1.68 g (0.01 Mol) II werden in 10 ccm *Salpetersäure* (d 1.4) eingetragen und langsam auf 70--75° erwärmt. Die mit Eiswasser ausgefällte gelbe Substanz wird i. Vak. über *Calciumchlorid* getrocknet und aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Ausb. 1.82--1.95 g (71--76 % d. Th.), gelbe Prismen, Schmp. 134 bis 135°.

$C_7H_2N_2O_7S$  (258.2) Ber. C 32.56 H 0.78 N 10.85 S 12.70  
Gef. C 32.87 H 0.96 N 10.84 S 12.90

*Acetat (IVa)*: Ausb. 83 % d. Th., Körner vom Schmp. 107--107.5° (aus Benzin/Benzol).

$C_9H_4N_2O_8S$  (300.2) Ber. C 36.01 H 1.34 N 9.33 Gef. C 36.27 H 1.33 N 9.62

3. *3,5-Dinitro-4-hydroxy-2-carbäthoxyoxy-thiophenol (V)*: 2.58 g IV erhitzt man in 100 ccm absol. Äthanol 10 Min. zum Sieden und destilliert anschließend i. Vak. ab. Der verbliebene Rückstand wird aus Benzin mehrmals umkristallisiert. Ausb. 2.14 g (70 % d. Th.), gelbe Blättchen, Schmp. 107--107.5°.

$C_9H_8N_2O_8S$  (304.2) Ber. C 35.53 H 2.65 N 9.21 S 10.54  
Gef. C 35.98 H 2.89 N 9.36 S 10.22

*Pb-Salz*: Mit *Bleiacetat* fällt in wäbr. Äthanol ein feinkrist. gelber Niederschlag.

*Hg-Salz*: Blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 183--184° (Zers.).

*Diacetat (Va)*: 1.5 g V läßt man mit 10 ccm *Acetanhydrid* 2 Tage stehen, rührt in Eiswasser ein, trocknet die abgesaugte Substanz und kristallisiert aus Benzin um. Ausb. 1.52 g (78 % d. Th.), Stengel und Prismen, Schmp. 99--99.5°. Es besteht noch eine bei 69.5--71° schmelzende Modifikation. Deutliche Schmp.-Depression mit IVa.

$C_{13}H_{12}N_2O_{10}S$  (388.3) Ber. C 40.21 H 3.12 N 7.21 Gef. C 40.43 H 3.00 N 7.28

4. *Bis-[3,5-dinitro-4-hydroxy-2-carbäthoxyoxy-phenyl]-disulfid (VI)*: 0.01 Mol V werden in 100 ccm Äthanol gelöst und mit 100 ccm  $n_{10} J_2$  versetzt. Nach 24 Stdn. verdünnt man die Lösung mit 200 ccm Wasser, saugt nach 30 Min. die ausgefallene Substanz ab, trocknet und kristallisiert aus Benzol/Benzin (1:2) um. Ausb. 84--90 % d. Th., gelbe Blättchen, Schmp. 121.5--123°. Misch-Schmp. mit V 82°. In einem Parallelansatz waren nach 1 Stde. 64 ccm  $n_{10} J_2$  verbraucht.

$C_{18}H_{14}N_4O_{16}S_2$  (606.5) Ber. C 35.64 H 2.33 N 9.25 S 10.57  
Gef. C 35.78 H 2.34 N 9.42 S 10.14

*Diacetat (VIa)*: Darstellung aus VI entsprechend der für Va gegebenen Vorschrift. Ausb. 76 % d. Th., blaßgelbe Nadeln, Schmp. 97--99° (aus Benzin). Deutliche Schmp.-Depression mit Va.

$C_{22}H_{18}N_4O_{18}S_2$  (690.5) Ber. C 38.27 H 2.63 N 8.12 Gef. C 38.70 H 2.62 N 8.46

5. *6-Hydroxy-2-oxo-5-hexyl-1,3-benzoxathiol (VII)*: 0.1 Mol *Kupfersulfat* in 70 ccm Wasser und 0.2 Mol *Ammoniumrhodanid* in 30 ccm Wasser werden vereinigt und sofort danach 0.05



Mol 4-Hexyl-resorcin in 60 ccm Äthanol eingerührt. Nach 10 Min. wird das Kupfer(I)-rhodanid abgesaugt und das Filtrat 10 Min. zum Sieden gebracht. Der im Kühlschrank ausgeschiedene Niederschlag wird aus 50-proz. Äthanol oder Benzin umkristallisiert. Ausb. 4.82–5.48 g (38–43% d. Th.), Prismen, Schmp. 94°. Versucht man die Darstellung in der üblichen Reihenfolge (Hexylresorcin, Kupfersulfat und zuletzt Ammoniumrhodanid), so ist die Ausbeute wesentlich herabgemindert.

$C_{13}H_{16}O_3S$  (252.3) Ber. C 61.88 H 6.39 Gef. C 61.73 H 6.67

7-Brom-6-hydroxy-2-oxo-5-hexyl-1.3-benzoxathiol (VIIa): 1.26 g VII werden in Eisessig/Äthanol mit 0.8 g Brom umgesetzt. Ausb. 1.43 g (86% d. Th.), Körner aus 60-proz. Äthanol, Schmp. 84–84.5°.

$C_{13}H_{15}BrO_3S$  (331.2) Ber. C 47.14 H 4.56 Gef. C 47.44 H 4.53

7-Chlor-6-hydroxy-2-oxo-5-hexyl-1.3-benzoxathiol (VIIb): 2.52 g (0.01 Mol) VII löst man in 25 ccm Eisessig, läßt unter Rühren 1.48 g (0.011 Mol) Sulfurylchlorid in 5 ccm Eisessig zutropfen und erhitzt anschließend 1 Stde. auf siedendem Wasserbad. Die mit 200 ccm Eiswasser ausgefällte Substanz wird aus 70-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.81 g (64% d. Th.), Nadeln und Prismen, Schmp. 71.5–72°.

$C_{13}H_{15}ClO_3S$  (286.8) Ber. C 54.44 H 5.28 Gef. C 54.14 H 5.58

6. 2.6-Dioxo-benzof[1.2-d:5.4-d']bis[1.3]oxathiol (VIII): 3.36 g (0.02 Mol) II und 4.9 g (0.06 Mol) Natriumrhodanid löst man in 50 ccm Eisessig und läßt bei 10° unter gutem Rühren 3.2 g (0.02 Mol) Brom zutropfen. Nach 30 Min. verdünnt man mit 100 ccm Wasser und erhitzt 5 Min. zum Sieden. Der Niederschlag wird mit Äthanol ausgekocht, das Filtrat eingengt und das Rohprodukt aus Amylalkohol oder Xylol umkristallisiert. Ausb. 1.73 g (38% d. Th.), Nadeln, Schmp. 237.5–238°.

$C_8H_2O_4S_2$  (226.2) Ber. C 42.48 H 0.89 S 28.35 Gef. C 42.40 H 1.22 S 28.88

7. 1.3-Diacetoxy-4.6-bis-acetylmercapto-benzol (IX): 2.26 g VIII und 150 ccm 1n NaOH werden unter Stickstoff 2 Stdn. auf 50° erhitzt, wobei man durch Natriumdithionit Sauerstoffspuren unschädlich macht. Die abgekühlte Lösung wird im Scheidetrichter mit 4n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, sofort mit Äther extrahiert, dieser über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. abgezogen. Den Rückstand läßt man 12 Stdn. mit 30 ccm Acetanhydrid und 0.5 g geschmolzenem Natriumacetat bei Raumtemperatur und 2 Stdn. bei 80° stehen. Durch Verrühren in Eiswasser und Umkristallisieren aus Benzin/Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gewinnt man 2.88 g (84% d. Th.) Körner vom Schmp. 139–142.5°. Die aus 1.3-Dihydroxy-benzol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid<sup>13)</sup> dargestellte Vergleichssubstanz ergab keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{14}H_{14}O_6S_2$  (342.4) Ber. C 49.10 H 4.13 S 18.73 Gef. C 48.90 H 4.22 S 18.56

8. 5-Hydroxy-2-imino-1.3-benzoxathiol (XI): Eine Lösung von 10.8 g (0.1 Mol) Benzochinon in 80 ccm Eisessig läßt man bei 10–15° zu 35 g (0.13 Mol) Natriumthiosulfat in 30 ccm Wasser tropfen. Nachdem man 30 Min. gerührt hat, wird bis zur Sättigung Kaliumchlorid eingetragen und das Kaliumsalz der S-[2.5-Dihydroxy-phenyl]-thioschwefelsäure (XIII) nach 2 Stdn. abgesaugt. Ausb. 19.8–21.9 g (76–84% d. Th.).

In 150 ccm Wasser löst man 26.1 g (0.1 Mol) XIII, versetzt mit 8.6 g (0.13 Mol) Kaliumcyanid und saugt nach 2 Stdn. ab. Ausb. 15.7–16.1 g (94–96% d. Th.), Nadeln, Schmp. 148.5–150° (Zers.).

$C_7H_5NO_2S$  (167.2) Ber. C 50.28 H 3.01 N 8.38 S 19.18

Gef. C 50.08 H 3.09 N 8.67 S 19.03

9. 5-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol (X): a) 16.7 g XI werden in 100 ccm 4-proz. Salzsäure gelöst und 5 Min. zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten abgesaugt und aus 30-proz. Äthanol

umkristallisiert. Ausb. 14.7–15.3 g (87–91% d. Th.), Prismen und Nadeln, Schmp. 175.5 bis 176°. Misch-Schmp. mit der aus *S*-[2.5-Dihydroxy-phenyl]-isothiuroniumchlorid dargestellten Substanz<sup>14)</sup> 175–176°.

b) 0.1 Mol *Hydrochinon* und 0.2 Mol *Kupfersulfat* werden in 250 ccm Wasser gelöst und mit 0.4 Mol *Ammoniumrhodanid* verrührt. Die Entfärbung des Niederschlags benötigte 60–80 Min., danach wurde abgesaugt, das Filtrat 5 Min. zum Sieden erhitzt und das ausgeschiedene Rohprodukt aus 30-proz. Äthanol oder Toluol umkristallisiert. Ausb. 6.0–6.28 g (36–38% d. Th.).

c) Zu 19.4 ccm (0.021 Mol) einer 6.9-proz. wäbr. *Rhodanwasserstoffsäure*<sup>23)</sup> läßt man innerhalb 1 Stde. eine Lösung von 1.08 g (0.01 Mol) *Benzochinon* in 15 ccm Äthanol und 10 ccm Eisessig tropfen. Nach weiteren 2 Stdn. erhitzt man mit 10 ccm 1*n* HCl 10 Min. zum Sieden. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich 0.18 g XXV ab. Das Filtrat wird mit 150 ccm Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Ätherrückstand mehrmals aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.58 g (34% d. Th.) *X*, Schmp. 173–175°, ab 172° gesintert.

d) 5.4 g *Benzochinon* in 45 ccm Eisessig versetzt man mit 5.5 g *Kaliumrhodanid* in 10 ccm Wasser und läßt unter Rühren 5 ccm 37-proz. Salzsäure zulaufen. Nach 1 Stde. verdünnt man mit 150 ccm Wasser, erhitzt die ausgeschiedene Substanz mit 30 ccm 4-proz. Salzsäure und isoliert 0.12–0.18 g XXV. Das Filtrat wird 10 Min. gekocht und die im Kühlschrank ausgeschiedene Substanz mehrmals aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 3.04–3.47 g *X* (37–41% d. Th.).

e) In Abänderung von d) läßt man *Benzochinon* dem *Kaliumrhodanid*/Salzsäure-Gemisch zutropfen. Ausb. 44–49% d. Th.

f) Die Salzsäure des Ansatzes d) wird gegen 25 ccm 20-proz. Schwefelsäure ausgetauscht. Ausb. 40–45% d. Th. Verändert man die Reihenfolge wie unter e), so sinkt (unter Vermehrung von XXV) die Ausbeute auf 26% d. Th.

*5-Benzoyloxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol*: Ausb. 76% d. Th., Prismen, Schmp. 109.5–110.5°

$C_{14}H_8O_4S$  (272.3) Ber. C 61.75 H 2.97 Gef. C 61.36 H 2.92

*Allgemeine Herstellungsvorschriften für 5-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiole (Tab. 1)*

*Methode A*: 0.02 Mol des entspr. *Benzochinons* läßt man, in Eisessig (und Äthanol) gelöst, unter Rühren langsam zu 0.022 bis 0.025 Mol *Natriumthiosulfat* in 10 ccm Wasser tropfen. Nach Entfärbung der Lösung wird i. Vak. abdestilliert, der mit 20 ccm Wasser versetzte Rückstand mit 20-proz. Natronlauge bei 5° neutralisiert und mit 0.03 Mol *Kaliumcyanid* versetzt. Der nach 2 Stdn. abgesaugte Niederschlag wird mit 20 ccm 4-proz. Salzsäure 10 Min. erhitzt. Man gibt im allgemeinen soviel Äthanol hinzu, daß die Substanz völlig in Lösung geht, und filtriert heiß.

*Methode B*: 0.02 Mol des jeweiligen *Benzochinons* löst man in Eisessig, gibt eine wäbr. Lösung von 0.03 Mol *Kaliumrhodanid* und dann sofort 0.025 Mol 36-proz. Salzsäure hinzu. Sollte nach 30 Min. noch keine Aufhellung eingetreten sein, kann man nochmals je 0.005 Mol *Kaliumrhodanid* und Salzsäure zufügen. Die Lösung wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und 10 Min. zum Sieden erhitzt.

*4.6-Dichlor-5-hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol (XIX)*: 1.68 g *X* werden in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgeschwemmt, mit 2.4 g *tert.-Butylhypochlorit* versetzt, nach 1 Stde. auf 70° erwärmt, hier 1 Stde. belassen und anschließend der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Ausb. 0.83 g (35% d. Th.), Schmp. 161.5–162.5°. Keine Depression mit der aus 2.6-Dichlor-benzochinon dargestellten Verbindung.

<sup>23)</sup> R. KLEMENT, Z. anorg. Chem. **260**, 267 [1949].

Tab. 1. 5-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiole

-5-Hydroxy-2-oxo-1.3-benzoxathiol	Methode	Ausb. in % d. Th.	Form Schmp.	umkrist. aus	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
4.7-Dimethyl- (XV)	A	54	Blättchen 205—206°	50-proz. Äthanol	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S (196.2)	Ber. 55.09 4.11 Gef. 55.21 4.12
XV-Acetat	XV + Acetanhydrid	33	Prismen 127—127.5°	Äthanol	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S (238.3)	Ber. 55.44 4.24 Gef. 55.62 4.11
6-Brom-4.7-dimethyl- (XV, R' = Br)	XV + Brom	83	Nadeln 173.5—174°	60-proz. Äthanol	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> BrO <sub>3</sub> S (275.1)	Ber. 39.29 2.57 Gef. 39.51 2.53
4.6-Dimethyl- (XVIII)	A	44	Nadeln 147—147.5°	50-proz. Äthanol	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S (196.2)	Ber. 55.01 4.33 Ber. 55.44 4.24
XVIII-Acetat	XVIII + Acetanhydrid	82	Nadeln 166.5—167°	Benzin	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S (238.3)	Gef. 55.67 3.95 Ber. 35.46 0.85
4.7-Dichlor- (XVI)	A	76	Prismen 177—178°	Äthanol oder Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (237.1)	Gef. 35.73 1.04 Ber. 35.46 0.85
4.6-Dichlor- (XIX)	A	45	Nadeln 162—162.5°	50-proz. Äthanol	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (237.1)	Gef. 35.24 0.85 Ber. 25.79 0.62
4.7-Dibrom- (XVII)	A	62	Prismen 173°	50-proz. Äthanol	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (326.0)	Gef. 25.90 0.72 Ber. 20.76 0.25
4.6.7-Tribrom- (XVII, R' = Br)	XVII + Brom	87	Körner 202—202.5°	Äthanol	C <sub>7</sub> HBr <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (404.9)	Gef. 20.91 0.48 Ber. 25.79 0.62
4.6-Dibrom- (XX)	A	64	Nadeln 157.5—158°	50-proz. Äthanol	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (326.0)	Gef. 25.44 0.77 Ber. 29.37 1.09
XX-Acetat	XX + Acetanhydrid	95	Nadeln 147.8—148°	Benzin	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (368.0)	Gef. 29.57 1.45 Ber. 58.90 5.40
4-Methyl-7-isopropyl- (XXI)	A	39	Prismen 158.5—159°	40-proz. Äthanol oder Benzol	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> S (224.3)	Gef. 58.95 5.70 Ber. 43.57 3.66
6-Brom-4-methyl-7-isopropyl- (XXII)	A	61	Blättchen 138.5—139°	50-proz. Äthanol	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> BrO <sub>3</sub> S (303.2)	Gef. 43.73 3.74 Ber. 63.91 3.40
7-Phenyl- (XXIII)	A	92	Nadeln 179—180°	Toluol oder Chlorbenzol	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S (244.3)	Gef. 63.63 3.48 Ber. 38.83 1.50a)
4.6-Dibrom-7-phenyl- (XXIII, R' = R'' = Br)	XXIII + Brom	84	Blättchen 184.5—185°	60-proz. Äthanol	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (402.1)	Gef. 38.71 1.90 Ber. 63.91 3.30b)
6-Phenyl- (XXIV)	B	31	Prismen 146—146.5°	Toluol	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S (244.3)	Gef. 64.23 3.57 Ber. 48.31 2.19
4-Brom-6-phenyl- (XXIV, R' = Br)	XXIV + Brom	86	Nadeln 136—137° (126—128°)	Äthanol	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> BrO <sub>3</sub> S (323.2)	Gef. 48.04 2.40

a) Ber. Br 39.75 Gef. Br 40.08

b) Ber. S 13.14 Gef. S 13.14

10. *6-Methylmercapto-2-phenyl-benzochinon*: 0.004 Mol *XXIII* bzw. *XXIII A* und 20 ccm *2n* NaOH werden mit einer Spatelspitze Natriumdithionit versetzt und 15 Min. unter Stickstoff stehengelassen. Im Scheidetrichter wird die Lösung mit *2n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, sofort mit Äther extrahiert, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Extrakt getrocknet und unter Stickstoff abdestilliert. Den Rückstand nimmt man in 5 ccm Äthanol auf, gibt 4.4 ccm *1n* äthanol. Natriumäthylatlösung und 0.0044 Mol *Methyljodid* zu und erhitzt 2 Stdn. im Bombenrohr bei 90°. Danach wird die Lösung filtriert, mit Eisessig angesäuert und mit 4.4 ccm *2n* FeCl<sub>3</sub> zum Chinon oxydiert. Die mit Wasser ausgefällte Substanz wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 30 bzw. 26% d. Th., rote Nadeln, Schmp. 131–132°. Für die als *5-Methylmercapto-2-phenyl-benzochinon* beschriebene Substanz<sup>17)</sup> wird der Schmp. 124–125° angegeben.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S (230.3) Ber. C 67.79 H 4.38 S 13.92 Gef. C 67.55 H 4.65 S 14.24

11. *5-Methylmercapto-2-phenyl-benzochinon*: a) *XXIV* wird wie vorstehend umgesetzt. Ausb. 54% d. Th., rote Nadeln, Schmp. 180–180.5° (aus Äthanol).

b) 0.02 Mol *5-Chlor-2-phenyl-benzochinon*<sup>24)</sup> in 300 ccm Benzol/Äthanol (1:1) werden mit 0.02 Mol *Natriummethylmercaptid* in 30 ccm Äthanol 4 Stdn. stehengelassen, anschließend i. Vak. eingeeengt und mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 48% d. Th., Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Produkt nach a) 178.5–180°.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S (230.3) Ber. C 67.79 H 4.38 Gef. C 67.54 H 4.52

12. *4,6-Dinitro-5-hydroxy-2-oxo-1,3-benzoxathiol*: 1.68 g *X* werden in 10 ccm *Salpetersäure* (*d* 1.4) eingetragen, auf 80° erhitzt und mit 50 ccm Wasser verdünnt. Ausb. 1.95 g (75% d. Th.), bräunliche Prismen aus Äthanol/Chloroform (2:3), Schmp. 171–171.5° (sublimiert ab 145°).

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S (258.2) Ber. C 32.56 H 0.78 N 10.85 Gef. C 32.85 H 0.94 N 10.99

13. *2,6-Dioxo-benzo[1,2-d:4,5-d']bis[1,3]oxathiol (XXV)*: a) 8.21 g *Dikaliumsalz* der [*2,5-Dihydroxy-phenylen-(1,4)-bis-thioschwefelsäure*]<sup>15)</sup> (Rohprodukt) werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 4 g *Kaliumcyanid* versetzt. Nach 2 Stdn. wird die ausgeschiedene Substanz abgesaugt, mit 50 ccm 4-proz. Salzsäure 1 Stde. auf siedendem Wasserbad erhitzt, wiederum abgesaugt und mit etwa 80 ccm Äthanol ausgekocht. Aus der äthanol. Lösung gewinnt man 0.18–0.35 g *XXVI*. Der in Äthanol unlösliche Rückstand wird aus viel Xylol umkristallisiert. Ausb. 2.25–2.71 g (50–60% d. Th.) *XXV*, Nadeln, Schmp. 308–309°, sublimiert ab 227°

b) Die *Rhodanierung* von *X* (s. 6.) liefert *XXV* in 8-proz. Ausbeute.

c) Die Bildung von *XXV* bei der Umsetzung von *Benzochinon* mit *Kaliumrhodanid* und Mineralsäure wurde unter 9d) bis f) beschrieben.

C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (226.2) Ber. C 42.48 H 0.89 S 28.35 Gef. C 42.76 H 1.15 S 28.96

*2,5-Bis-äthylmercapto-benzochinon (XXVII)*: a) 1.13 g (0.005 Mol) *XXV* werden mit 75 ccm *1n* NaOH wie unter 7. verseift. Das *2,5-Dimercapto-hydrochinon* schmilzt bei 184–187°, kann jedoch nicht ohne Zersetzung umkristallisiert werden. Deshalb wird das Rohprodukt in 10 ccm *1n* äthanol. Natriumäthylatlösung gelöst und mit 1.56 g (0.01 Mol) *Äthyljodid* 2 Stdn. auf 65–70° erhitzt. Die mit Eisessig angesäuerte Lösung wird mit 5 ccm *2n* FeCl<sub>3</sub> versetzt, nach 15 Min. mit Wasser verdünnt und der Niederschlag aus Äthanol mehrmals umkristallisiert. Ausb. 0.36 g (31% d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 160–161° (Lit.<sup>25)</sup>; Schmp. 158–159°).

b) 0.89 g *2,5-Dichlor-benzochinon* in 250 ccm Äthanol werden mit 0.62 g *Äthylmercaptan* und 0.68 g Natriumäthylat 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Nach Abdestillieren des

<sup>24)</sup> P. BRASSARD und P. L'ÉCUYER, *Canad. J. Chem.* **36**, 814 [1958]; K. HOFERLE und P. L'ÉCUYER, ebenda **37**, 2068 [1959]. Die Phenylierung von Chlor-benzochinon führte in unseren Versuchen zu einem Isomerengemisch.

<sup>25)</sup> J. M. SNELL und A. WEISSBERGER, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 450 [1939].

Tab. 2. 5-Hydroxy-2-thion-1.3-benzoxathiole

Verbindung	Ausb. in % d. Th.	Form, Schmp.	umkrist. aus	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
XV A	60	Nadeln 175—175,2°	60-proz. Äthanol	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (212.3)	Ber. 50.92 3.80 Gef. 51.13 4.01
XVI A	72	Nadeln 157—157,5°	Benzol/Benzin (2:1)	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (253.1)	Ber. 33.22 0.80 <sup>a)</sup> Gef. 33.63 0.71
XVI A-Acetat	90	Körner 168—168,5°	Benzin	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (295.2)	Ber. 36.62 1.37 Gef. 37.00 1.44
XVII A	73	Nadeln 192—192,5°	60-proz. Äthanol	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (342.1)	Ber. 24.57 0.59 Gef. 24.84 0.48
XVIII A	69	Nadeln 147—147,5°	60-proz. Äthanol	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (212.3)	Ber. 50.92 3.80 Gef. 50.62 3.80
XIX A	80	Nadeln 150—150,5°	60-proz. Äthanol	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (253.1)	Ber. 33.22 0.80 Gef. 33.04 1.23
XX A	60—64	Nadeln 189—189,5°	Äthanol	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (342.1)	Ber. 24.57 0.59 Gef. 25.01 0.61
XXI A	55—61	Nadeln 165.5—166°	Benzol/Benzin (1:2)	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (240.3)	Ber. 54.97 5.04 Gef. 54.96 5.01
XXII A	65	Blättchen 104—104,5°	Benzin	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> BrO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (319.3)	Ber. 41.37 3.48 Gef. 41.60 3.85
XXIII A	63	Körner 162—163°	Benzol/Benzin (1:1)	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (260.3)	Ber. 59.98 3.10 Gef. 59.88 3.06

<sup>a)</sup> Ber. S 25.34 Gef. S 25.10

Lösungsmittels kristallisiert man mehrmals aus Äthanol um. Ausb. 0.33 g (29% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 159.5–161°.

*1.4-Diacetoxy-2.5-bis-acetylmercapto-benzol*: Aus 2.26 g *XXV* erhält man, wie unter 7. beschrieben, 2.22 g (68% d. Th.) Prismen vom Schmp. 160–161.5° (aus Benzol/Benzin).

$C_{14}H_{14}O_6S_2$  (342.4) Ber. C 49.10 H 4.13 Gef. C 49.01 H 4.50

14. *2.5-Dioxo-benzo[2.1-d:3.4-d']bis[1.3]oxathiol (XXVI)*: a) 10.8 g (0.1 Mol) *Benzo-chinon* löst man in 80 ccm Eisessig und läßt bei 20–25° unter Rühren 27.5 g (0.11 Mol) *Natriumthiosulfat* in 35 ccm Wasser zutropfen. Nach Entfärbung der Lösung gibt man 12 g Kaliumchlorid und 12 ccm Wasser zu, stellt mehrere Stdn. in den Kühlschrank und kristallisiert den Niederschlag aus wenig Wasser um. (Aus dem Filtrat kann man 0.11 g *XXV* gewinnen.) Man löst das abgesaugte Salz der *[3.6-Dihydroxy-phenylen-(1.2)]-bis-thioschwefel-säure* (8.6–10.2 g) in 100 ccm Wasser, gibt 6.6 g (0.1 Mol) *Kaliumcyanid* zu und verarbeitet den Niederschlag wie üblich. Ausb. 2.15–2.52 g (19–22% d. Th.), Nadeln aus Äthanol, Schmp. 188–188.5°, sublimiert ab 125°.

b) Als Nebenprodukt entsteht die Verbindung bei der Synthese von *XXV* (s. 13.).

$C_8H_2O_4S_2$  (226.2) Ber. C 42.48 H 0.89 S 28.35 Gef. C 42.71 H 1.09 S 27.91

*1.4-Diacetoxy-2.3-bis-acetylmercapto-benzol*: Auf dem unter 7. beschriebenen Weg erhält man aus *XXVI* Prismen vom Schmp. 116–116.8° (aus Benzin/Benzol). Ausb. 64% d. Th.

$C_{14}H_{14}O_6S_2$  (342.4) Ber. C 49.10 H 4.13 S 18.73 Gef. C 49.34 H 3.84 S 19.20

15. *5-Hydroxy-2-thion-1.3-benzoxathiol (XII)*: a) 5.4 g (0.05 Mol) *Benzo-chinon* löst man in 100 ccm Äther und 25 ccm 25-proz. Essigsäure und schüttelt mit 8 g (0.05 Mol) *Kalium-äthylxanthogenat* in 50 ccm Wasser<sup>15)</sup>. Nach 10 Min. wird die äther. Lösung abgetrennt und mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Wasser gewaschen. Der Rückstand der Ätherlösung wird mit 40 ccm 36-proz. Salzsäure und 30 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die im Kühlschrank ausgeschiedene Substanz wird aus 50-proz. Äthanol, 40-proz. Dioxan oder Toluol mehrmals umkristallisiert. Ausb. 1.88–2.25 g (20–25% d. Th.), Blättchen, Schmp. 176–176.5° (eine 2. Modifikation schmilzt bei 172–173.5°).

b) 0.055 Mol *Kaliumäthylxanthogenat* werden in 30 ccm Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 0.05 Mol *Benzo-chinon* in 40 ccm Eisessig schnell versetzt. Die Lösung entfärbt sich sogleich und wird anschließend 15 Min. gekocht. Durch die unter a) beschriebene Aufarbeitung gewinnt man 4.6–5.35 g (50–58% d. Th.).

$C_7H_4O_2S_2$  (184.2) Ber. C 45.64 H 2.19 S 34.80 Gef. C 45.40 H 2.30 S 35.35

*Acetat*: Ausb. 83% d. Th., Nadeln, Schmp. 117–118° (aus Benzin).

$C_9H_6O_3S_2$  (226.3) Ber. C 47.77 H 2.68 Gef. C 47.99 H 2.96

*Benzoat*: Ausb. 80% d. Th., Nadelchen, Schmp. 126–126.5° (aus Benzol/Benzin).

$C_{14}H_8O_3S_2$  (288.4) Ber. C 58.30 H 2.80 Gef. C 58.46 H 3.04

*2.5-Dihydroxy-thiophenol*: 0.92 g *XII* werden, wie beschrieben, verseift und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.61 g (86% d. Th.), Prismen, Schmp. 118–119°, keine Depression mit der aus *XIII* gewonnenen Vergleichssubstanz.

16. *4.8-Dimethyl-2.6-dithion-benzo[1.2-d:4.5-d']bis[1.3]oxathiol (XXIX)*: Die Substanz gewinnt man als Nebenprodukt bei der Darstellung von *XV A*. Die Ausbeute kann auf 24% d. Th. verbessert werden, wenn man umgekehrt das *Kaliumäthylxanthogenat* langsam dem *2.5-Dimethyl-benzo-chinon* in Eisessig/Äthanol zutropfen läßt. Farblose Nadeln aus Xylol, Schmp. 336.5–337.5°, sublimiert ab 220°.

$C_{10}H_6O_2S_4$  (286.4) Ber. C 41.93 H 2.11 S 44.79 Gef. C 41.74 H 2.31 S 45.00

17. *Bis-[4.6-dinitro-5-hydroxy-1.3-benzoxathiolylden-(2)] (XXX)*: 1.84 g (0.01 Mol) 5-Hydroxy-2-thion-1.3-benzoxathiol werden unter Rühren langsam in 20 ccm konz. Salpetersäure (d 1.4) eingetragen. Dabei sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht über 40° steigt, anschließend erwärmt man langsam auf 65°, gießt die abgekühlte Lösung in 300 ccm Eiswasser und kristallisiert die abfiltrierte Substanz aus Toluol um. Ausb. 0.837 g (35% d. Th.), orangefarbene Blättchen, Schmp. 171–172.2°. (Aus dem Filtrat können mit Bariumchlorid 2.682 g (ber. 2.334 g) Bariumsulfat gefällt werden.)

$C_{14}H_4N_4O_{12}S_2$  (484.3) Ber. C 34.72 H 0.83 N 11.57 S 13.24  
Gef. C 34.68 H 1.08 N 11.35 S 13.45

---