

Horst Böshagen und Walter Geiger

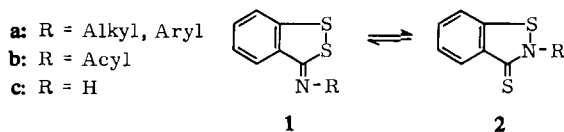
Über 3-Acylimino-3*H*-1.2-benzodithiole

Aus dem Pharmazeutisch-Wissenschaftlichen Laboratorium und dem Physikalischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Werk Wuppertal-Elberfeld

(Eingegangen am 29. Januar 1968)

Für die durch Umsetzung von 3-Chlor-1.2-benzisothiazolen **5** mit Thiocarbonsäuren erhaltenen Verbindungen wird die Struktur von 3-Acylimino-3*H*-1.2-benzodithiolen (**6B**) bewiesen. Durch Umsetzung mit Hydrazin erhält man in einer interessanten Reaktion 2.2'-Bis-[1.2.4-triazolyl-(3)]-diphenyldisulfide (**14**). Die Verseifung mit Chlorwasserstoff liefert 3-Imino-3*H*-1.2-benzodithiole (**13**), die bisher unbekanntenen Grundkörper dieser Verbindungsklasse.

Aus der Klasse der 3-Acylimino-3*H*-1.2-benzodithiole ist bisher nur eine Verbindung beschrieben worden. Horn¹⁾ hat aus 3*H*-1.2-benzodithiol-thion-(3) und *N*-Sulfinyl-butansulfonsäureamid 3-Butansulfonylimino-3*H*-1.2-benzodithiol erhalten. Bekannt sind 3-Arylimino²⁾- und 3-Alkylimino-3*H*-1.2-benzodithiole²⁾. Über die Umlagerung zwischen Alkyl(Aryl)imino-3*H*-1.2-benzodithiolen (**1a**) und *N*-Alkyl(Aryl)-1.2-benzisothiazolin-thionen-(3) (**2a**) wurde kürzlich von uns berichtet³⁾.



Überraschenderweise ist auch der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, das 3-Imino-3*H*-1.2-benzodithiol (**1c**) bisher unbekannt. Erfolgreiche Syntheserversuche wurden von McClelland²⁾ unternommen.

In Systemen ohne ankondensierten Benzolring sind derartige Verbindungen, z. B. 5-Aryl-3-imino-3*H*-1.2-dithiol, kürzlich von Grandin und Vialle⁴⁾ sowie von Condorelli, Pappalardo und Tornetta^{4a)} beschrieben worden. Über sulfonylierte Verbindungen berichten Horn¹⁾ sowie Kresze und Horn^{1a)}.

¹⁾ A. Horn, Über Reaktionen von Thionverbindungen mit *N*-Sulfinyl-sulfonamiden, Dissertat., Techn. Hochschule München 1966. — ^{1a)} G. Kresze und A. Horn, Chem. Ber. **100**, 1655 (1967).

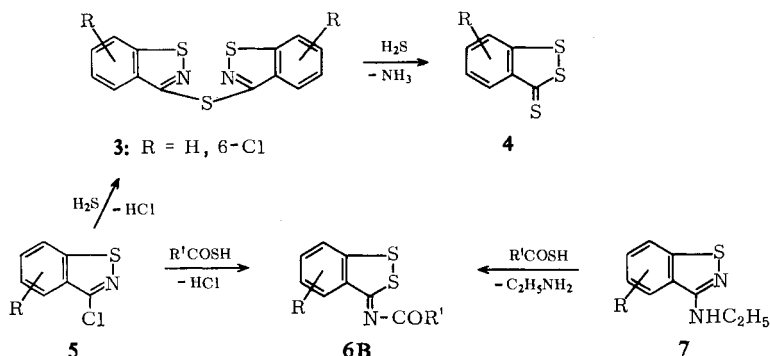
²⁾ E. W. McClelland, L. A. Warren und J. H. Jackson, J. chem. Soc. [London] **1936**, 1143.

³⁾ H. Böshagen, H. Feltkamp und W. Geiger, Chem. Ber. **100**, 2435 (1967).

⁴⁾ A. Grandin und J. Vialle, Bull. Soc. chim. France **1967**, 1851. ^{4a)} P. Condorelli, G. Pappalardo und B. Tornetta, Ann. Chimica **57**, 471 (1967).

Im Hinblick auf die große Umlagerungsfähigkeit **1a** \rightleftharpoons **2a** müssen wir prinzipiell auch bei den acylierten Verbindungen **1b** sowie bei der Stammverbindung **1c** Umlagerungen zu **2b** bzw. **2c** in Betracht ziehen (vgl. auch l. c.^{4a)}).

Unsere Bemühungen richteten sich zunächst auf die Synthese des Grundkörpers **1c** bzw. **2c**.



R und R' besitzen, falls nicht anders vermerkt, die in den Tab. 4 und 5 (Versuchsteil) angegebenen Bedeutungen.

Die Reaktion von 3-Chlor-1.2-benzisothiazol (**5**, R = H) mit überschüssigem Schwefelwasserstoff in Pyridin führt mit 82% Ausbeute zu 3*H*-1.2-benzodithiol-thion-(3) (**4**, R = H). Als Zwischenstufe konnte dabei nur Bis-[1.2-benzisothiazolyl-(3)]-sulfid (**3**, R = H) isoliert werden. Die daraufhin versuchte Umsetzung von **5** (R = H) mit Thioessigsäure lieferte in glatter Reaktion und mit guter Ausbeute eine gelbe, kristalline Verbindung, der aus den im folgenden dargestellten Gründen die Struktur eines 3-Acetimino-3*H*-1.2-benzodithiols (**6B**, R = H; R' = CH₃) zugesprochen wird. Diese Reaktion läßt sich auch auf andere Thiocarbonsäuren ausdehnen. Zu den gleichen Reaktionsprodukten gelangt man, wenn man bei sonst gleichen Umsetzungsbedingungen an Stelle von **5** (R = H) 3-Äthylamino-1.2-benzisothiazol (**7**, R = H) einsetzt.

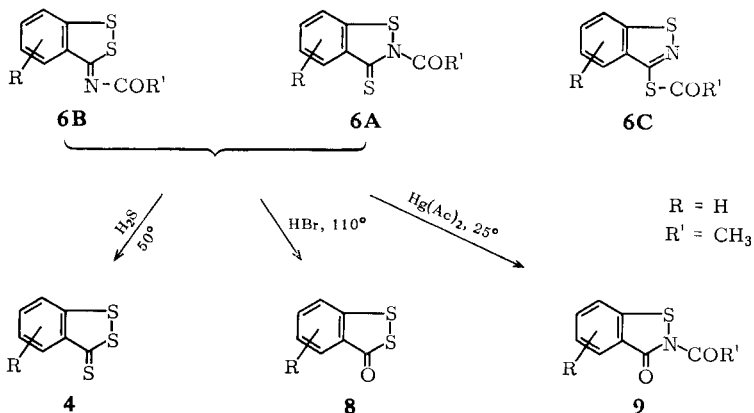
Die hergestellten Verbindungen **6** bilden tiefgelbe, gut kristallisierende Substanzen, die in DMF, Pyridin, Dioxan, Chloroform und Essigester gut, in Äthanol, Methanol und Benzol nur mäßig löslich sind. Sie sind noch überraschend basisch und bilden z. B. stabile Hydrochloride. Ihre Konstitution wird aus den folgenden Befunden abgeleitet, wobei auf Grund der Analysendaten und der Molekulargewichtsbestimmung die Strukturen **6A**, **6B** und **6C** zur Diskussion stehen.

6B und **6A** stehen dabei in der eingangs erwähnten Beziehung einer Umlagerung **1b** \rightleftharpoons **2b** zueinander. Es überrascht daher nicht, daß bei chemischen Reaktionen Derivate beider Strukturtypen erhalten werden. So liefert die oxydative Entschwefelung mit Quecksilber(II)-acetat^{5,6)} in Eisessig **9**, während bei der Verseifung mit Bromwasserstoffsäure in der Siedehitze **8** und bei der Umsetzung mit Schwefel-

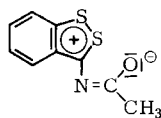
⁵⁾ B. Böttcher, Chem. Ber. **81**, 376 (1948).

⁶⁾ R. Mayer und J. Faust, Chem. Ber. **96**, 2702 (1963).

wasserstoff in Pyridin bei 50° **4** erhalten wird. Auch die weiteren in dieser Arbeit angeführten Umsetzungen lassen sich z. Teil besser von **6B** und z. Teil besser von **6A** ausgehend interpretieren. Reaktionsprodukte, die sich von **6C** ableiten, haben wir in keinem Fall beobachten können.



Die IR-Spektren⁷⁾ der Umsetzungsprodukte **6** zeigen die Bande der Carbonylvalenzschwingung bei ungewöhnlich niederen Wellenzahlen (s. Tab. 1). Diese Bandenlage ist mit der Struktur eines Thioesters **6C** unvereinbar, da erfahrungsgemäß der im Vergleich zum induktiven überwiegende mesomere Effekt des Schwefels⁸⁾ eine solche Lage der Carbonylvalenzschwingung nicht erwarten läßt. Bei Strukturen **6A** wird der die Frequenz der Carbonylvalenzschwingung erniedrigende mesomere Einfluß der π -Elektronen am Stickstoff durch Wechselwirkung mit der 3-Thiongruppe kompensiert. Die ungewöhnliche Lage der Carbonylbande ist nur mit **6B** vereinbar. Man muß eine erhebliche Schwächung der Carbonylbindung im Sinne untenstehender Betainformel annehmen, wobei sich die positive Ladung über den gesamten Heterocyclus verteilen kann. Auf die besondere Stabilität eines derartigen Ditholium-Systems hat bereits *Lüttringhaus*⁹⁻¹¹⁾ hingewiesen.



Protonierung des Stickstoffatoms verschiebt, wie zu erwarten, die Carbonylbande zu höheren Wellenzahlen (s. Tab. 1).

⁷⁾ Einige Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., abgedruckt werden.

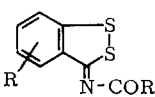
⁸⁾ R. A. Nyquist und W. J. Potts, *Spectrochim. Acta* **14**, 514 (1959).

⁹⁾ A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **59**, 244 (1947).

¹⁰⁾ A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **60**, 71 (1948).

¹¹⁾ A. Lüttringhaus und W. Cleve, *Liebigs Ann. Chem.* **575**, 112 (1952).

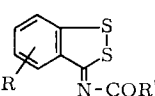
Tab. 1. Lage der Carbonylvalenzschwingungsbanden der Verbindungen **6B**

	R	R'	ν_{CO} (cm ⁻¹)
	H	CH ₃	1583 ^{a)}
	H	CH ₃	1610 ^{b)}
	H	CH ₃	·HCl 1695 ^{a)}
	5-Cl	CH ₃	1598 ^{a)}
	5-Cl	CH ₃	1612 ^{b)}
	5-Cl	CH ₃	·HCl 1708 ^{a)}

^{a)} KBr-Preßling.^{b)} In CCl₄.

Die NMR-Spektren der Verbindungen **6B** zeigen das Signal eines einzelnen Aromatenprotons, das sehr weit nach niederem Feld abgesetzt ist. Aus den Aufspaltungen der Signale substituierter Verbindungen, z. B. **6B**, R' = CH₃, R = 5-Cl, durch Spinkopplung kann geschlossen werden, daß dieses Signal den Aromatenprotonen in 4-Stellung zuzuordnen ist. Die Resonanzlage dieses Protons ist säureempfindlich und wird beim Hydrochlorid um 0,3 ppm nach tieferem Feld verschoben (s. Tab. 2). Eine vergleichbare Verschiebung des Aromatenprotons in 4-Stellung bei Protonierung zeigen 3-Alkylimino-3*H*-1.2-benzodithiole¹²⁾.

Tab. 2. Lage der NMR-Signale der Verbindungen **6B** (innerer Standard TMS: $\tau = 10$ ppm, Konzentration der Lösungen 5–10%)

	R	R'	τ CH ₃	τ 4-H	τ 5-H	τ 6-H	τ 7-H	Bem.
	H	CH ₃	7.45	1.57	2.40	2.13	1.88	a)
	H	CH ₃	7.48	1.28	2.35	2.08	1.84	b)
	5-Cl	CH ₃	7.52	1.62	—	2.23	1.90	a)
	5-Cl	CH ₃	7.55	1.35	—	2.20	1.85	b)

^{a)} In DMSO-d₆.^{b)} Hydrochlorid in DMSO-d₆.

Die spektroskopischen Befunde ergeben also die beste Übereinstimmung mit der Annahme der Konstitution **6B**.

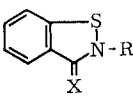
Auch aus dem Befund, daß **6** noch zur Salzbildung mit starken Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, befähigt ist, läßt sich folgern, daß für das Salz nur die Struktur **6B** möglich ist, da **6A** aus folgenden Gründen nicht basisch sein kann.

Verbindung **10** ist schwach basisch, sie bildet mit starken Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure und Naphthalindisulfonsäure-(1.5), noch Salze. Demgegenüber ist **11** nicht zur Salzbildung mit starken Säuren befähigt.

Weiterhin ist aus den Untersuchungen³⁾ an *N*-substituierten 1.2-Benzisothiazolinthionen-(3) (**2a**) und 3-Imino-3*H*-1.2-benzodithiolen (**1a**) bekannt, daß **12** nicht basisch ist.

¹²⁾ 3-Methylimino-3*H*-1.2-benzodithiol (**1a**, R = CH₃): 4-H, $\tau = 1.85$ ppm; 7-H 1.95; als HCl-Salz: 4-H, $\tau = 1.12$ ppm; 7-H 1.80; Lösungsmittel: DMSO-d₆.

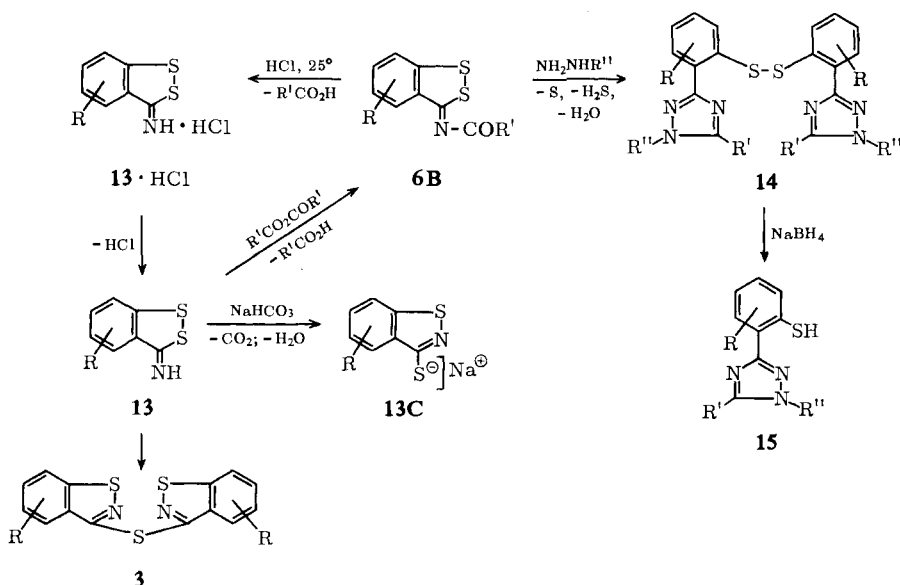
Tab. 3. Zusammenstellung der Vergleichssubstanzen

	X	R	
	10	O	C ₂ H ₅ 13)
	11	O	COCH ₃ 14)
	12	S	C ₂ H ₅ 3)
	6A	S	COCH ₃

Das von **12** erhaltene Salz, z. B. Hydrochlorid, leitet sich vom Typ **1a** ab. Die dazu notwendige Umlagerung **2a** → **1a** läßt sich NMR- und UV-spektroskopisch zeitlich an der Abnahme von **2a** und der Bildung von **1a** · HCl verfolgen. Ein **2a** · HCl tritt nicht auf.

Man darf daraus schließen, daß dann auch **6A** (R = H; R' = CH₃) nicht basisch sein kann, daß sich also die erhaltenen Salze von der Struktur **6B** ableiten.

Die Salzbildung der Verbindungen **6** erfolgt praktisch momentan, sie läßt sich NMR- und UV-spektroskopisch zeitlich nicht verfolgen. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß Base und Salz in einer gemeinsamen Struktur vorliegen. Anders als bei den Alkylverbindungen **1a**, **2a** war es uns jedoch bei den Acylverbindungen **1b** bzw. **6B** nicht möglich, Bedingungen aufzufinden, unter denen sich ein Anteil **2b** bzw. **6A** an einem Gleichgewicht **1b** ⇌ **2b** spektroskopisch erfassen ließ.



R' = CH₃; R und R'' besitzen, falls nicht anders vermerkt, die in den zugehörigen Tabellen (Versuchsteil) angegebenen Bedeutungen.

13) E. W. McClelland und A. J. Gait, J. chem. Soc. [London] **1926**, 923.

14) E. W. McClelland und J. Longwell, J. chem. Soc. [London] **123**, 3314 (1923).

Während die Hydrolyse von **6B** ($R = H$; $R' = CH_3$) mit Bromwasserstoffsäure in der Siedehitze **8** liefert, erhält man durch Einwirkung von äthanolischer Chlorwasserstoffsäure bei Raumtemperatur das Hydrochlorid von **13** ($R = H$). In Analogie zu **1a** und **2a** dürfen wir auch bei dem Grundkörper dieser Verbindungsklasse die Möglichkeit zur Umlagerung $1c \rightleftharpoons 2c$ annehmen. Wie sich dem IR-Spektrum des entstehenden Hydrochlorids entnehmen läßt — alle dargestellten Verbindungen besitzen eine ausgeprägte $C=N$ -Bande bei $1640/cm$ — leitet sich diese Verbindung in Übereinstimmung mit den entwickelten Vorstellungen über die Basizität von **1c** ab. Die bei der Behandlung von $13 \cdot HCl$ ($R = H$) mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entstehende Base **13** löst sich im Überschuß und fällt beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit Eisessig als hellgelbe, spröde, amorphe Substanz an, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Diese Base ließ sich bisher nicht reinigen, da sie sich in Lösung schnell unter Bildung von **3** ($R = H$) zersetzt¹⁵⁾. Die Acetylierung der Base **13** ($R = H$) führt zurück zu **6B** ($R = H$; $R' = CH_3$). Das IR-Spektrum (in $CHCl_3$) macht auch für die Base **13** ($R = H$) die Struktur als 3-Imino-3H-1.2-benzodithiol sehr wahrscheinlich (ausgeprägte $C=N$ -Bande bei $1590/cm$)¹⁶⁾. In der Hydrogencarbonat-Lösung dürfte dagegen das Ion **13C** vorliegen.

Einen überraschenden Verlauf nehmen die Reaktionen von **6B** mit Hydrazin und Hydrazinderivaten. Es entstehen dabei praktisch quantitativ unter Abspaltung von Schwefel und Schwefelwasserstoff die Disulfide **14**. Eine im Prinzip ähnliche 1.2.4-Triazol-Synthese aus *N*-Acyl-thioamid und Phenylhydrazin wurde von *Goerdeler* und *Horstmann*¹⁷⁾ beschrieben.

Die Struktur von **14** folgt aus den Analysendaten, dem Molekulargewicht, den Spektren und dem chemischen Verhalten. Es sind farblose, kristalline, hochschmelzende Verbindungen. **14** ($R = H$) löst sich glatt in Alkalien und wird mit Säuren unverändert wiedergewonnen. Die Disulfide bilden andererseits mit starken Säuren Salze. Mit Natriumborhydrid wird die Disulfid-Brücke gespalten, und man erhält das Thiophenol **15**.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät A-60 der Firma Varian und C 60-H der Firma Jeol, die IR-Spektren mit einem Photometer der Firma Brückerl, München, und einem Modell 21 der Firma Perkin-Elmer gemessen. Alle Schmelzpunkte wurden auf einem Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert.

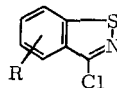
Allgemeines Verfahren zur Herstellung von 3-Chlor-1.2-benzisothiazolen 5: 1.0 Mol eines 3-Hydroxy-1.2-benzisothiazols wird in 200 ccm (2.2 Mol) *Phosphoroxychlorid* eingetragen. Darauf werden unter Kühlung 100 g (1.0 Mol) *Triäthylamin* zugetropft. Die Mischung wird im Ölbad 18 Stdn. unter Rühren auf $140-150^\circ$ erhitzt, der Ansatz noch warm auf $\sim 2l$ Eis gegossen, das dunkle Rohprodukt gesammelt und im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet. Man extrahiert das Rohprodukt heiß mit $\sim 1l$ Cyclohexan, trennt die unlöslichen dunklen Schmierer ab und dampft das hellgelbe Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Ausb. 60–80%. Die hergestellten Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

¹⁵⁾ Diese Instabilität der Base erklärt das Mißlingen der *McClellandschen* Syntheseveruche²⁾.

¹⁶⁾ Siehe Versuchsteil.

¹⁷⁾ *J. Goerdeler* und *H. Horstmann*, Chem. Ber. **93**, 663 (1960).

Tab. 4. Dargestellte 3-Chlor-1.2-benzisothiazole 5



-1.2-benzisothiazol	R	Schmp., Sdp. (Aussehen, umkrist. aus)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				Ber. Gef.	C	H
3-Chlor-	H	40° (Lit. 18); 40° Sdp. _{0,01} 72°	C ₇ H ₄ ClNS (169.6)			
3.4-Dichlor-	4-Cl	126° (Subl.) Sdp. ₁₈ 170° (Methanol, gelbe Blättchen)	C ₇ H ₃ Cl ₂ NS (204.1)	41.19 42.35	1.48 2.29	6.87 6.90
3.5-Dichlor-	5-Cl	93° (Subl.) Sdp. ₅ 130–132° (Methanol, farblose Prismen)	C ₇ H ₃ Cl ₂ NS (204.1)	41.19 42.14	1.48 1.62	
3.6-Dichlor-	6-Cl	106.5° (Subl.) Sdp. ₁₁ 140° (Methanol, farblose Nadelchen)	C ₇ H ₃ Cl ₂ NS (204.1)	41.19 41.27	1.48 1.99	6.87 6.12
3.5.7-Trichlor-	5.7-Cl ₂	126° (Subl.) Sdp. ₁₅ 152° (Methanol, farblose Prismen)	C ₇ H ₂ Cl ₃ NS (238.5)	35.25 37.93	0.85 1.31	5.87 5.07
3-Chlor-5-methyl-	5-CH ₃	65° Sdp. ₇ 130–132° (Methanol, farblose Prismen)	C ₈ H ₆ ClNS (183.6)	52.33 52.40	3.29 3.74	7.63 7.55
3-Chlor-7-methyl-	7-CH ₃	45° Sdp. ₃ 109° (Methanol, farblose Prismen)	C ₈ H ₆ ClNS (183.6)	52.33 52.09	3.29 3.35	7.63 7.60
3-Chlor-5.7-dimethyl-	5.7-(CH ₃) ₂	82° Sdp. ₄ 140° (Methanol, farblose Prismen)	C ₉ H ₈ ClNS (197.7)	54.67 53.93	4.07 4.07	7.08 6.94
3-Chlor-4.6.7-trimethyl-	4.6.7-(CH ₃) ₃	105° Sdp. ₃ 148° (Äthanol, farblose Prismen)	C ₁₀ H ₁₀ ClNS (211.7)	56.73 56.74	4.76 4.67	6.62 6.61
3.6-Dichlor-5.7-dimethyl-	6-Cl, 5.7-(CH ₃) ₂	118° Sdp. ₁ 175° (Äthanol, farblose Nadelchen)	C ₉ H ₇ Cl ₂ NS (232.1)	46.57 46.57	3.04 3.11	6.06 6.04
3.5.7-Trichlor-4.6-dimethyl-	5.7-Cl ₂ , 4.6-(CH ₃) ₂	215° (Subl.) (Dioxan, Prismen)	C ₉ H ₆ Cl ₃ NS (266.6)	40.54 40.53	2.27 2.22	5.25 4.19
3.5-Dichlor-7-methoxy-4-methyl-	5-Cl, 7-OCH ₃ , 4-CH ₃	157° (Subl.) (Äthanol, dünne Prismen)	C ₉ H ₇ Cl ₂ NOS (248.1)	43.56 44.44	2.85 3.19	5.65 5.67
3-Chlor-6-nitro-	6-NO ₂	144° (Subl.) (Äthanol, dunkelgelbe Kristalle)	C ₇ H ₃ ClN ₂ O ₂ S (214.6)	38.99 39.83	1.41 1.95	13.05 12.80

Allgemeines Verfahren zur Herstellung von 3-Acylimino-3H-1.2-benzodithiolen 6B: Zu 0.1 Mol eines 3-Chlor-1.2-benzisothiazols 5 in 50 ccm Pyridin werden langsam unter Rühren 0.11 Mol einer Thiocarbonsäure getropft. Die Innentemp. steigt auf 40–50° an. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 30 Min. bei 50° nachgerührt, dann das Pyridin i. Vak. abgezogen, der kristalline Rückstand mit wenig kaltem Methanol ausgewaschen und anschließend umkristallisiert. Ausb. 70–80%. Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Bis-[1.2-benzisothiazolyl-(3)]-sulfid (3, R = H)

a) Die klare Lösung von 2.0 g (12.0 mMol) 3-Imino-3H-1.2-benzodithiol (13, R = H) in 30 ccm Essigester wird bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach 24 Stdn. hat sich reichlich Kristallat abgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit färbt sich tiefrot. Dabei entwickelt sich Ammoniak (Geruch, Indikator). Rohausb. 0.9 g (50%); aus Benzol verfilzte, hellgelbe Nadelchen, Schmp. 212° (Subl.) (Kristallumwandlung mit teilweisem Schmelzen bei 199°, dann erneute Kristallisation).

C₁₄H₈N₂S₃ (300.2) Ber. C 56.01 H 2.69 N 9.33 S 32.05

Gef. C 56.17 H 2.93 N 9.26 S 32.04

Mol.-Gew. 309 (osmometr. in Toluol)

¹⁸⁾ A. Reissert, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1681 (1928).

b) 15.0 g (88.2 mMol) 3-Chlor-1.2-benzisothiazol (**5**, R = H) werden in 75 ccm Pyridin gelöst und langsam unter Rühren H_2S eingeleitet. Die Temp. wird durch gelegentliche Kühlung auf 50° gehalten. Nach 10–20 Min. einsetzende Kristallisation. Jetzt wird das Einleiten unterbrochen, abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Das gelbe kristalline Rohprodukt gibt aus Benzol 9.7 g (75%) vom Schmp. 212° (Subl.).

Bis-[6-chlor-1.2-benzisothiazolyl-(3)]-sulfid (**3**, R = 6-Cl): Wie vorstehend unter b) beschrieben; aus DMF gelbe, dünne Nadelchen. Schmp. 256° (Subl.).

$C_{14}H_6Cl_2N_2S_3$ (369.3) Ber. C 45.53 H 1.64 N 7.58 Gef. C 45.48 H 2.00 N 7.55

3H-1.2-Benzodithiol-thion-(3) (**4**, R = H): 100 g (0.59 Mol) 3-Chlor-1.2-benzisothiazol (**5**, R = H) werden in 750 ccm Pyridin gelöst und unter Rühren in schnellem Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Temp. steigt auf 50–60° an. Nach 10–20 Min. fällt ein kristalliner Niederschlag aus, der bei weiterem Einleiten wieder in Lösung geht. Nach Beendigung der Hauptreaktion (erkennbar am Absinken der Innentemp.) wird noch 2 Stdn. unter langsamem Einleiten von Schwefelwasserstoff weitergerührt. Die dunkelrote Lösung wird darauf i. Vak. eingedampft, das kristalline Rohprodukt in THF gelöst, Unlösliches abgetrennt und das Filtrat erneut eingedampft. Das Rohprodukt wird aus Dioxan umkristallisiert. 90 g (82%) dunkelrote Nadelchen aus Dioxan oder Eisessig; glänzende gelbrote Blättchen aus Methanol, Äthanol. (Bei 89–90° Umwandlung der Blättchen in Nadelchen.) Schmp. 98° (Lit.^{19,20}): 98°).

Allgemeines Verfahren zur Entacetylierung von 3-Acetimino-3H-1.2-benzodithiolen 6B (R' = CH₃): Die Suspension von 50 mMol **6B** in 250 ccm HCl-gesätt. Äthanol wird 48 Stdn. bei 25° gerührt. Anschließend wird abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und i. Vak. getrocknet; durch Eindampfen der Mutterlauge i. Vak. kann eine zweite Fraktion gewonnen werden. Ausb. 80–85% 3-Imino-3H-1.2-benzodithiol-hydrochlorid (**13**·HCl). Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Freisetzung der Base 13 (R = H) aus 3-Imino-3H-1.2-benzodithiol-hydrochlorid (**13**·HCl; R = H): 10.2 g (50 mMol) des Hydrochlorids werden im Scheidetrichter in 150 ccm Wasser suspendiert und mit 100 ccm Äther überschichtet. Unter kräftigem Schütteln werden portionsweise 10 g (120 mMol) Natriumhydrogencarbonat eingetragen. Es wird solange geschüttelt, bis der Festkörper verschwunden ist. Darauf wird die wäßr. Phase filtriert und mit Eisessig angesäuert. Die als gelbes Harz ausfallende Base wird in Äther aufgenommen, die Äther-Lösung getrocknet und i. Vak. eingedampft. 6.5 g (78%) gelbes Harz.

IR²¹) (CHCl₃): 3425 (m), 3360 (m), 3280 (m), 3150 (m, breit); 1590 (st, breit); 1455 (st); 1435 (m); 1375 (m, breit); 1315 (m), 1295 (m), 1280 (m), 1240/cm (m).

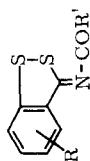
Acetylierung von 3-Imino-3H-1.2-benzodithiol (**13**, R = H): 5.0 g der nach obiger Vorschrift erhaltenen Base werden mit 6.1 g (60 mMol) Acetanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure auf dem Dampfbad 10 Min. erhitzt. Das Reaktionsprodukt kristallisiert nach dem Abkühlen aus: 2.8 g (45%) 3-Acetimino-3H-1.2-benzodithiol (**6B**, R = H, R' = CH₃), Schmp. 103°, keine Schmelzpunktdepression mit dem Produkt in Tab. 5, übereinstimmende IR-Spektren.

2.2'-Bis-[5-methyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-diphenyldisulfid (**14**, R = R' = H, R' = CH₃): 7.5 g (150 mMol) Hydrazinhydrat und 18 ccm (315 mMol) Essigsäure werden in 250 ccm Äthanol unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Dazu werden langsam 15.0 g (71.5 mMol) 3-Acetimino-3H-1.2-benzodithiol (**6B**, R = H, R' = CH₃), heiß gelöst in 100 ccm

¹⁹) A. Mannesier, Gazz. chim. ital. **45** I, 540 (1915).

²⁰) A. Mannesier, Gazz. chim. ital. **46** I, 231 (1916).

²¹) Angegeben werden die Wellenzahlen der stärksten Absorptionsbanden.

Tab. 5. Dargestellte 3-Acylimino-3*H*-1,2-benzodithiole **6 B**

	R	R'	Schmp., Aussehen (umkrist. aus)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	Analyse C H N		
-3 <i>H</i> -1,2-benzodithiol								
3-Acetiminodithiol	H	CH ₃	103° gelbe Prismen (Methanol)	C ₉ H ₇ NOS ₂ (209.3) ^{a)}	51.65 51.20	3.37 3.65	6.69 6.76	S 30.64 S 30.47
4-Chlor-3-acetiminodithiol	4-Cl	CH ₃	181° (Subl.) hellgelbe Prismen	C ₉ H ₆ NOS ₂ Cl (245.8)			5.70 5.72	Cl 14.42 Cl 14.87
5-Chlor-3-acetiminodithiol	5-Cl	CH ₃	137° hellgelbe Nadelchen (Eisessig)	C ₉ H ₆ ClNOS ₂ (243.7)	44.35 44.10	2.48 2.88	5.75 5.65	
6-Chlor-3-acetiminodithiol	6-Cl	CH ₃	173° (Subl.) hellgelbe Nadeln (Dioxan)	C ₉ H ₆ ClNOS ₂ (243.7)	44.35 44.92	2.48 2.56	5.75 5.77	
3-Acetiminodithiol-5-methyl	5-CH ₃	CH ₃	160° (Subl.) gelbe Prismen (Dioxan/Äthanol)	C ₉ H ₆ ClNOS ₂ (243.7)			5.75 5.77	
3-Acetiminodithiol-5,7-dimethyl	5,7-(CH ₃) ₂	CH ₃	144° hellgelbe Nadelchen (Äthanol)	C ₁₀ H ₉ NOS ₂ (223.3)	53.79 53.02	4.06 4.26	6.27 6.33	
3-Acetiminodithiol-4,6,7-trimethyl	4,6,7-(CH ₃) ₃	CH ₃	148° (Subl.) gelbe Prismen (Äthanol)	C ₁₁ H ₁₁ NOS ₂ (237.4)	55.65 55.66	4.67 4.84	5.90 6.03	S 27.02 S 27.08
6-Nitro-3-acetiminodithiol	6-NO ₂	CH ₃	149° (Subl.) hellgelbe Nadelchen (Dioxan)	C ₁₂ H ₁₃ NOS ₂ (251.4)	57.33 57.50	5.21 5.30	5.57 5.52	
5-Nitro-3-acetiminodithiol	5-NO ₂	CH ₃	207° hellgelbe Prismen (Dioxan)	C ₉ H ₆ N ₂ O ₃ S ₂ (254.3)	42.54 42.60	2.38 2.53		
			244° (Subl.) gelbe Prismen (DMF)	C ₉ H ₆ N ₂ O ₃ S ₂ (254.3)	42.54 42.49	2.38 2.27	11.02 10.95	

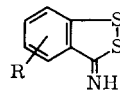
a) Gef. Mol.-Gew. 213 (osmometr. in Aceton).

5,7-Dichlor-3-acetimino-4,6-dimethyl-	5,7-Cl ₂ 4,6-(CH ₃) ₂	CH ₃	210° (Subl.) rotgelbe Prismen (Dioxan)	C ₁₁ H ₉ Cl ₂ NOS ₂ (306.2)	43.14 2.96 4.58 43.35 2.96 4.36
5-Chlor-7-methoxy-3-acetimino-4-methyl-	4-CH ₃ 5-Cl 7-OCH ₃	CH ₃	208° (Subl.) gelbe Nadelchen (Benzol)	C ₁₁ H ₁₀ ClNO ₂ S ₂ (287.8)	45.90 3.54 4.86 46.17 3.56 4.87
3-Propionylimino-	H	C ₂ H ₅	84° hellgelbe, lange Nadelchen (Äthanol)	C ₁₀ H ₉ NOS ₂ (223.3)	53.79 4.06 6.27 54.20 4.09 6.20
6-Chlor-3-propionylimino-	6-Cl	C ₂ H ₅	152° hellgelbe, lange Nadelchen (Dioxan)	C ₁₀ H ₈ ClNOS ₂ (257.8)	46.59 3.13 5.43 47.23 3.14 5.43
3-Butyrylimino-	H	n-C ₃ H ₇	148° hellgelbe Blättchen (Äthanol)	C ₁₁ H ₁₂ NOS ₂ [Cl] ^{b)} (273.8)	48.25 4.41 5.09 48.30 4.53 5.17
3-Isovalerylimino-	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	155° hellgelbe Blättchen (Äthanol)	C ₁₂ H ₁₄ NOS ₂ [Cl] ^{b)} (287.8)	50.08 4.90 4.86 Cl 12.32 50.34 4.92 4.69 Cl 12.35
6-Chlor-3-butyrylimino-	6-Cl	n-C ₃ H ₇	100° hellgelbe Prismen (Dioxan)	C ₁₁ H ₁₀ ClNOS ₂ (271.8)	48.61 3.70 5.15 48.50 4.06 5.17
3-Benzoylimino-	H ^{c)}	C ₆ H ₅	163° rotgelbe Prismen (Dioxan)	C ₁₄ H ₉ NOS ₂ (271.4)	61.95 3.35 5.16 61.87 3.40 5.20
6-Chlor-3-benzoylimino-	6-Cl	C ₆ H ₅	203° (Subl.) hellgelbe Nadelchen (Dioxan)	C ₁₄ H ₈ ClNOS ₂ (305.8)	54.99 2.63 4.58 54.68 2.69 4.46
6-Nitro-3-benzoylimino-	6-NO ₂	C ₆ H ₅	241° hellgelbe Blättchen (DMF)	C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₃ S ₂ (316.4)	53.14 2.56 8.85 52.70 2.86 8.67
3-[3-Chlor-benzoylimino]-	H ^{c)}	C ₆ H ₄ -Cl-(3)	168° rotgelbe, verfilzte Nadelchen (Dioxan)	C ₁₄ H ₈ ClNOS ₂ (305.8)	54.99 2.63 4.58 54.76 3.17 4.66

b) Die zugehörigen Basen konnten bisher nicht kristallin erhalten werden.

c) Als Ausgangsmaterial wurde 3-Äthylamino-1,2-benzisothiazol (7) verwendet.

Tab. 6. Dargestellte Hydrochloride der 3-Imino-3H-1.2-benzodithiole



-3H-1.2-benzodithiol-hydrochlorid	R	Schmp., Aussehen (umkrist. aus)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				Ber. C	H	N	
3-Imino-	H	205° (Zers., Subl.) gelbe Kristalle (DMSO/Äthanol)	C ₇ H ₆ NS ₂]Cl (203.7)	41.27 41.09	2.97 3.27	6.88 6.90	Cl 17.41 Cl 17.48
4-Chlor-3-imino-	4-Cl	190° (Zers.) gelbe Prismen	C ₇ H ₅ ClNS ₂]Cl (238.2)				
freie Base		92° gelbe Prismen (Äthanol)	C ₇ H ₄ ClNS ₂ (201.7)	41.75 41.08	2.00 1.96		S 31.80 S 30.30
5-Chlor-3-imino-	5-Cl	209° (Zers.) gelbe Prismen	C ₇ H ₅ ClNS ₂]Cl (238.2)	35.29 35.32	2.12 2.99	5.88 5.92	Cl 14.89 Cl 11.56
6-Chlor-3-imino-	6-Cl	214° (Zers.) hellgelbe Nadelchen	C ₇ H ₅ ClNS ₂]Cl (238.2)	35.29 35.61	2.12 2.64	5.88 5.73	Cl 14.89 Cl 16.66
3-Imino-5-methyl-	5-CH ₃	226° hellgelbe Blättchen	C ₈ H ₈ NS ₂]Cl (217.7)	44.13 44.00	3.70 3.75	6.44 6.27	Cl 16.28 Cl 16.58

Dioxan, getropft. Anschließend wird weitere 30 Min. gekocht (Schwefelwasserstoff-Entwicklung), dann abgekühlt und darauf das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 500 ccm Wasser gefällt. Das Produkt wird abgesaugt, gewaschen und anschließend in 350 ccm verd. Natronlauge gelöst. Der beigemengte Schwefel wird abgetrennt (1.1 g) und das klare Filtrat mit Eisessig angesäuert. Das Reaktionsprodukt fällt breiig aus: 12.0 g (88%), aus DMF farblose Prismen, Schmp. 266° (Subl.).

Analysendaten und weitere nach dieser Methode hergestellte Verbindungen siehe Tab. 7.

Oxydative Entschwefelung von 3-Acetimino-3H-1.2-benzodithiol (6B, R = H, R' = CH₃): 2.0 g **6B** (R = H, R' = CH₃) in 30 ccm Chloroform werden zu einer Lösung von 8.0 g *Quecksilber(II)-acetat* in 100 ccm Eisessig gegeben. Die Mischung wird 7 Tage bei Raumtemp. gerührt, dann der gelbe Niederschlag abgesaugt, das Filtrat mit 100 ccm Wasser versetzt und die Mischung mehrmals mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird mit NaHCO₃-Lösung entsäuert, getrocknet und i. Vak. eingedampft. 0.7 g (36%) **9** (R = H, R' = CH₃). Aus Äthanol farblose Prismen, Schmp. 137°.

C₉H₇NO₂S (193.2) Ber. N 7.25 Gef. N 7.33

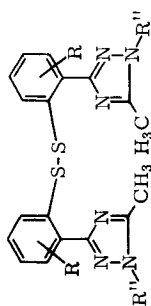
Keine Schmp.-Depression mit authent. *2-Acetyl-1.2-benzisothiazolinon-(3)* (Lit.¹⁴): Schmp. 139°, übereinstimmende IR-Spektren.

Verseifung von 3-Acetimino-3H-1.2-benzodithiol (6B, R = H, R' = CH₃) mit Bromwasserstoffsäure: 2.0 g (10 mMol) **6B** (R = H, R' = CH₃) werden in 30 ccm konz. *Bromwasserstoffsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Im Rückflußkühler scheidet sich eine gelbe Verbindung ab. Nach dem Erkalten wird das Verseifungsprodukt isoliert. 0.5 g (30%) *3H-1.2-Benzodithiolon-(3)* (**8**, R = H). Aus Methanol gelbe, quadrig Kristalle, Schmp. 79°.

C₇H₄OS₂ (168.2) Ber. S 38.13 Gef. S 38.13

Keine Schmp.-Depression mit authent. Verbindung (Lit.²²): Schmp. 77°, übereinstimmende IR-Spektren.

²²) E. W. McClelland und S. Smiles, J. chem. Soc. [London] **121**, 86 (1922).

Tab. 7. Dargestellte 2,2'-Bis-[5-methyl-1,2,4-triazolyl-(3)]-diphenyl-disulfide **14** (R' = CH₃)

-diphenyl-disulfid	R	R''	Schmp., Aussehen (umkrist. aus)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	Analyse C H N		
2,2'-Bis-[5-methyl-1,2,4-triazolyl-(3)]-	H	H	272° (Subl.) farblose Prismen (Äthoxyäthanol)	C ₁₈ H ₁₆ N ₆ S ₂ (380.5)	56.82 56.60	4.24 4.29	22.09 21.92	S 16.86 S 17.23
2,2'-Bis-[5-methyl-1-acetyl-1,2,4-triazolyl-(3)]-	H	COCH ₃ ^{a)}	197° farblose verfilzte Nädelchen (Dioxan)	C ₂₂ H ₂₀ N ₆ O ₂ S ₂ (464.6) ^{b)}	56.87 56.88	4.34 4.33	18.09 17.85	
2,2'-Bis-[5-methyl-1-thiocarbamoyl-1,2,4-triazolyl-(3)]-	H	CSNH ₂	230° (Zers.) hellgelbe Prismen (DMF/Äthanol)	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ S ₄ (498.7)	48.17 48.09	3.65 3.74	22.47 21.88	
2,2'-Bis-[5-methyl-1-phenyl-1,2,4-triazolyl-(3)]-	H	C ₆ H ₅	201° farblose kurze derbe Prismen (DMF)	C ₃₀ H ₂₄ N ₆ S ₂ (532.7) ^{c)}	67.68 66.88	4.54 4.81	15.78 15.80	
5,5'-Dichlor-2,2'-bis-[5-methyl-1,2,4-triazolyl-(3)]-Dihydrochlorid	5-Cl	H	293° (Subl.) leicht gelbliche Prismen (DMSO)	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₆ S ₂ (449.4)	48.11 48.08	3.14 3.21	18.70 18.33	
			265° (Subl., Zers.)	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ S ₂ Cl ₂ (520.3)				Cl 13.63 Cl 13.64

158 * a) Hergestellt durch Acetylierung von **14** (R = R' = H; R' = CH₃) mit Acetanhydrid/Pyridin. b) Gef. Mol.-Gew. 472 (osmometr. in Aceton). c) Gef. Mol.-Gew. 544 (osmometr. in Chloroform).

Umsetzung von 3-Acetimino-3H-1.2-benzodithiol (**6B**, R = H, R' = CH₃) mit Schwefelwasserstoff: 4.0 g (20 mMol) **6B** (R = H, R' = CH₃) werden in 50 ccm Pyridin gelöst und bei 50° 30 Min. Schwefelwasserstoff eingeleitet. Anschließend wird das Pyridin i. Vak. abgezogen und der kristalline Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (91%). Rotgelbe, glänzende Prismen, Schmp. 98° (Lit.^{19,20}: 98°). Keine Schmp.-Depression mit authent. 3H-1.2-Benzodithiol-thion-(3) (**4**, R = H), übereinstimmende IR-Spektren.

5-Methyl-3-[2-mercapto-phenyl]-1.2.4-triazol (**15**, R' = CH₃, R'' = H): Zu 3.5 g (25 mMol) **14** (R = R'' = H, R' = CH₃) in 100 ccm Wasser und 5 ccm 10*n* NaOH werden 1.1 g (29 mMol) Natriumborhydrid gegeben. Es wird 3 Stdn. bei 25° gerührt, dann abgesaugt und das Filtrat mit Eisessig angesäuert. 6.8 g (71%), aus Äthanol farblose, glänzende Blättchen; Schmp. 136°.

C₉H₉N₃S (191.2) Ber. N 21.97 Gef. N 21.32

Mit Eisen(III)-chlorid in Aceton Blaufärbung.

[33/68]