

157. 5-Schwefelsubstituierte 1,2-Dithiol-3-one

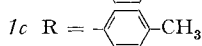
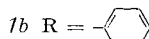
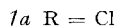
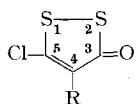
von Jörg Bader

Forschung Agro-Chemikalien, J. R. GEIGY AG, Basel

(24. VI. 68)

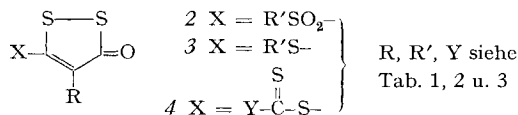
Summary. 1,2-Dithioles with sulfur substituents in position 5 are prepared by reaction of 4-chloro-1,2-dithiol-3-ones with thiols, sulfinates, dithiocarbamates, or potassium ethylxanthate. Bis-(4-chloro-1,2-dithiol-3-on-5-yl) sulfide is produced from 4,5-dichloro-1,2-dithiol-3-one with sodium thiosulfate and other thiol forming reagents. The 5-alkylthio- and 5-arylthio-1,2-dithiol-3-ones can be oxidized with peracids to sulfoxides and, partly, to sulfones; the sulfones can also be obtained from sulfinates. 4-Chloro-5-(α -methyl-benzylthio)-1,2-dithiol-3-one reacts differently with peracetic acid, giving bis-(4-chloro-1,2-dithiol-3-on-5-yl) disulfide besides 4-chloro-1,2-dithiol-3-one. With oxalyl chloride, 4-chloro-5-alkylthio-1,2-dithiol-3-ones form 3,4-dichloro-dithioliumchlorides, which react with anilines to give 3-phenylimino-4-chloro-5-alkylthio-1,2-dithioles.

1,2-Dithiole mit Schwefelsubstituenten in 5-Stellung sind unseres Wissens in der Literatur nicht beschrieben. Hingegen sind die 5-Chlor-1,2-dithiol-3-one *1a-1c* seit längerer Zeit bekannt und nach BOBERG [1] bzw. BRACK [2], ausgehend von Perchlorpropen bzw. Isopropylbenzolen, leicht zugänglich.

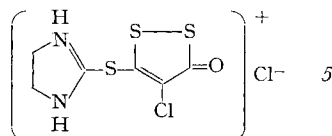


Als vinyloge Carbonsäurechloride verfügen sie über ein bewegliches Chloratom, das sich nach BOBERG [3] gegen Anilinreste austauschen lässt. Aliphatische Amine reagieren teils unter einfacher Substitution, teils unter Ringöffnung zu Monothio-malonsäureamiden [3]. Möglicherweise ist es der Tendenz zur Ringaufspaltung zuzuschreiben, dass bislang keine weiteren Substitutionsreaktionen an 5-Chlor-1,2-dithiol-3-onen bekanntgeworden sind. Wir selbst erhielten aus *1a* mit Phtalimid-Kalium, Benzolsulfonamid-Natrium oder Kaliumcyanid Zersetzungsprodukte, die nicht mehr die charakteristische UV.-Absorption der 1,2-Dithiol-3-one aufwiesen.

Hingegen gelang unter geeigneten Bedingungen der Austausch des 5-Chloratoms gegen Schwefelsubstituenten¹⁾. Besonders *1a* reagierte glatt mit einer grossen Zahl



R, R', Y siehe
Tab. 1, 2 u. 3



¹⁾ Teile dieser Arbeit sind Gegenstand verschiedener Patentanmeldungen.

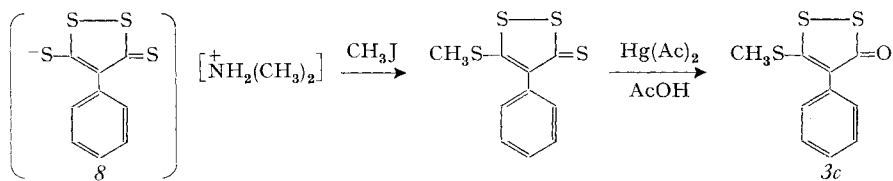
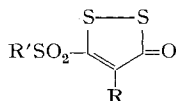


Tabelle 1. 5-Sulfonyl-1,2-dithiol-3-one (2)

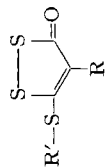


Nr.	R ¹	R	Smp. °C	Aus- beute %	Ver- fah- ren ^{a)}	Summen- formel Mol.-Gew.	Ber./Gef.			
							C	H	Cl	S
a	CH ₃	Cl	195–196	70 75	A C	C ₄ H ₃ ClO ₃ S ₃ 230,7	20,83 21,04	1,31 1,35	15,37 15,48	41,67 41,57
b	C ₂ H ₅	Cl	120–122	84 75	A C	C ₅ H ₅ ClO ₃ S ₃ 244,7	24,54 24,38	2,06 2,11	14,49 14,58	39,30 39,08
c	<i>i</i> -C ₃ H ₇	Cl	123–126	61	C	C ₆ H ₇ ClO ₃ S ₃ 258,7	27,87 27,30	2,72 2,53	13,63 13,98	
d	ClCH ₂	Cl	134–136	55	A	C ₄ H ₂ Cl ₂ O ₃ S ₃ 265,2	18,12 18,40	0,76 0,92	26,75 26,90	36,28 35,96
e		Cl	120–121	97	A	C ₉ H ₅ ClO ₃ S ₃ 292,8	36,92 37,01	1,72 1,67	12,11 11,94	32,86 32,72
f	CH ₃ -	Cl	131–132	92	A	C ₁₀ H ₇ ClO ₃ S ₃ 306,8				31,36 31,28
g	Cl-	Cl	196–196,5	89	A	C ₉ H ₄ Cl ₂ O ₃ S ₃ 327,2			21,67 21,76	29,40 29,42
h		CH ₃ -	130–132	57	B	C ₁₄ H ₁₀ O ₃ S ₄ 354,5	46,13 46,24	3,54 3,40		33,59 33,40
i	CH ₃		148–149	75	B	C ₁₀ H ₈ O ₃ S ₃ 272,4	44,10 44,08	2,71 2,90		35,33 35,13
k			122	62	B	C ₁₅ H ₁₀ O ₃ S ₃ 334,4	53,87 54,05	3,01 2,94		28,76 28,76

a) A: Aus Natriumsulfat, in Äthanol; B: Aus Natriumsulfat, in Dimethylformamid; C: Durch Oxydation des Sulfids mit Peressigsäure

Reaktionen der 5-schwefelsubstituierten 1,2-Dithiol-3-one. – a) *An der Sulfonylgruppe von 2.* Die 5-Sulfonyl-1,2-dithiol-3-one (2) reagieren mit Natriummethylat teils zu 5-Methoxy-1,2-dithiol-3-onen, teils unter intermediärer Ringöffnung zu andersartigen Heterocyclen. Wir berichten hierüber gesondert in der nachfolgenden Mitteilung [8]. Aus 4-Chlor-5-phenylsulfonyl-1,2-dithiol-3-on (2e) und Morpholin erhielten wir unter Austausch der Sulfonylgruppe das bekannte 4-Chlor-5-morpholino-

Tabelle 2. 1,2-Dithiol-3-on-5-yl-thioäther (3)



Nr.	R'	R	Smp. °C	Aus- beute %	Ver- fä- ren ^{c)}	Reaktions- medium	Umkristallisiert aus	Summen- formel Mol.-Gew.	Ber./Gef. C	H	Cl	N	S
a	Cl	CH ₃	117-118	70	A	Methanol (95-proz.)	Methylcellulose	C ₄ H ₄ ClOS ₃ 198,7	24,18 24,15	1,52 1,52	17,85 17,62		48,41 48,39
b	Cl	C ₂ H ₅	104	79	A	Methanol (90-proz.)	Methylcellulose	C ₂ H ₅ ClOS ₃ 212,7	28,23 28,4	2,37 2,2	16,67 16,2		45,23 45,0
c		CH ₃	103-105	45	A	Äthanol	Methylcellulose	C ₁₀ H ₉ OS ₃ 240,4	49,96 50,02	3,36 3,30			40,02 39,75
d		C ₂ H ₅	70-71	25	A	Äthanol	Äthanol	C ₁₁ H ₁₀ OS ₃ 254,4	51,93 52,19	3,96 3,89			37,81 37,85
e	Cl	HO-CH ₂ -CH ₂ -	94-96	54	A	Methanol	Benzol	C ₂ H ₅ ClO ₃ S ₃ 228,8	26,24 26,2	2,20 2,4			41,87 41,7
f	Cl	HOOC-CH ₂ -	203	91	A	Methanol- Wasser 4:1	Mitt Benzol ausgekocht	C ₆ H ₃ ClO ₃ S ₃ 242,7	24,74 25,1	1,24 1,2			39,64 39,5
g	Cl	CH ₃ OOC-CH ₂ -	103-104	89	A ^{a)}	Methanol	Benzol	C ₆ H ₅ ClO ₃ S ₃ 256,75	28,06 28,2	1,96 2,0	13,81 13,8		37,46 37,1
h	Cl	<i>i</i> -C ₃ H ₇ -OOC-CH ₂ -	76-78	58	A ^{a)}	Isopropanol	Cyclohexan	C ₈ H ₉ ClO ₃ S ₃ 284,5	33,73 33,92	3,19 3,07			33,77 33,78
i	Cl	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ -OOC-CH ₂ -	60-61	52	A ^{a)}	Aceton	Diisobutylen	C ₁₇ H ₂₇ ClO ₃ S ₃ 411,0	49,67 49,75	6,62 6,50	8,63 8,68		23,40 23,20
k	Cl		154	84	A	Benzol	Methylcellulose	C ₉ H ₅ ClOS ₃ 260,9	41,44 41,5	1,99 1,9	13,60 13,8		36,90 36,4
l	Cl	CH ₃ -	117	78	A	Methanol	Methylcellulose	C ₁₀ H ₇ ClOS ₃ 274,8	43,70 43,60	2,57 2,58	12,90 13,10		35,01 34,79
m	Cl	O ₂ N-	145-149	89	A	Aceton- Methanol 1:1	Methylcellulose	C ₉ H ₄ ClNO ₃ S ₃ 305,8	35,35 35,53	1,32 1,50	11,60 11,44		31,46 31,52
n	Cl		94,5-95,5	89	A	Methanol	Methylcellulose	C ₁₀ H ₇ ClOS ₃ 274,8	43,70 43,4	2,57 2,5	12,90 12,8		35,01 35,01

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Nr.	R'	R	Smp. °C	Aus- beute %	Ver- fah- ren ^{c)}	Reaktions- medium	Umkristallisiert aus	Summen- formel Mol.-Gew.	Ber./Gef. C H Cl N S	
<i>o</i>	Cl		94-96	70	A	Methanol	Methylcellösolve	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ OS ₃ 309,3	38,81 1,95 22,94 38,9 1,9 22,6	31,11 31,1
<i>p</i>	Cl		85,5-86,5	93	A	Äthanol	Essigester	C ₁₁ H ₉ ClOS ₃ 288,8	45,75 3,14 12,28 45,47 3,29 12,27	33,32 33,05
<i>q</i>	Cl		75-76	94	A	Äthanol	Benzol- Petroläther	C ₁₁ H ₉ ClOS ₃ 288,8	45,75 3,14 12,28 45,66 2,96 12,38	33,32 33,12
<i>r</i>	Cl		138	82	B	Äthanol	Methylcellösolve	C ₁₀ H ₄ ClNO ₂ S ₃ 301,8	39,80 1,34 11,75 4,64 40,0 1,3 11,6 4,7	31,87 31,8
<i>s</i>	Cl		149-152	76	B	Aceton	Benzol- Cyclohexan 1:1	C ₁₀ H ₄ ClNOS ₄ 317,9	37,79 1,27 11,16 4,41 38,17 1,24 11,32 4,51	40,34 40,43
<i>t</i>			91-93	36	B	Dimethyl- formamid	Methylcellösolve	C ₁₆ H ₆ NO ₂ S ₃ 343,4	55,88 2,65 56,17 2,40	28,01 28,01
<i>u</i>			121-122	37	B	Aceton- Methylcellos. 1:1	Methylcellösolve	C ₁₆ H ₆ NOS ₄ 359,5	53,46 2,52 53,6 2,5	3,90 35,68 3,9 35,3
<i>v</i>	Cl		185-190	88	A ^{a)}	Methylcellos.	Dimethylformamid	C ₁₀ H ₅ ClN ₂ OS ₃ 300,8	11,79 9,32 31,98 12,1 9,4 31,8	
<i>w</i>	Cl		115-119	71	A ^{b)}	Aceton- Äthanol 1:1	Methylcellösolve	C ₆ H ₂ ClNOS ₄ 267,8	26,91 0,75 13,24 5,23 27,2 0,8 13,4 5,3	47,89 47,6
<i>x</i>	Cl		120-122	63	B	Aceton- Methylcellos. 1:1	Methylcellösolve	C ₁₂ H ₆ ClNOS ₄ 343,9	41,91 1,75 10,31 4,07 41,98 1,71 10,43 4,11	37,30 37,14

a) unter Zusatz einer äquivalenten Menge Magnesiumcarbonat

b) unter Zusatz einer äquivalenten Menge Natriumhydrogencarbonat, 1 Std. auf 50° erhitzt

c) A: aus den freien Mercaptanen; B: aus den Natriummercaptiden

1,2-dithiol-3-on [3]. Da das Sulfon *2e* auch aus dem Sulfid *3k* erhalten wird, ist damit die Stellung der Substituenten in den Verbindungen *2* und *3* gesichert.

b) *An der Sulfidgruppe von 3*. Die Thioäther *3* lassen sich mit Persäuren zu den 5-Sulfinyl-1,2-dithiol-3-onen *9* oxydieren (Auswahl in Tabelle 4). Zum Teil gelingt die Weiteroxydation zu den Sulfonen *2*. Anomal reagiert 4-Chlor-5-(α -methyl-benzyl-

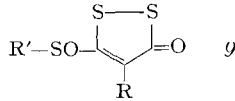
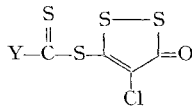
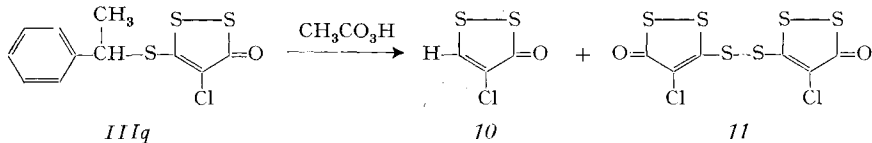


Tabelle 3. 1,2-Dithiol-3-on-5-yl-dithiokohlensäureester (4)



Nr.	Y	Smp. °C	Aus- beute %	Summenformel Mol.-Gew.	Ber./Gef.				
					C	H	Cl	N	S
a		160-161	40	C ₆ H ₆ ClNOS ₄ 271,8	26,51	2,22	13,05	5,15	47,21
					26,6	2,3	12,8	5,2	47,2
b		182-183	70	C ₈ H ₈ ClNOS ₄ 297,8	32,26	2,70	11,90		43,06
					32,34	2,78	12,10		43,03
c		119-120	64	C ₉ H ₁₀ ClNOS ₄ 311,9	34,65	3,23	11,36	4,49	41,12
					34,6	3,2	10,9	4,5	40,6
d		188-192 (Zers.)	62	C ₈ H ₈ ClNO ₂ S ₄ 313,9	30,61	2,57	11,29		40,86
					30,9	2,5	11,0		40,6
e	C ₂ H ₅ O-	99-101	49	C ₆ H ₅ ClO ₂ S ₄ 272,8	26,41	1,84	13,00		47,02
					26,54	1,78	13,16		47,12

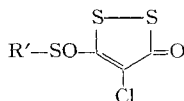
thio)-1,2-dithiol-3-on (*3g*): Unter Abspaltung des α -Methylbenzylrestes entstehen 4-Chlor-1,2-dithiol-3-on (*10*) sowie Bis-(4-chlor-1,2-dithiol-3-on-5-yl)-disulfid (*11*). Das Wasserstoffatom in *10* erscheint im NMR.-Spektrum als Singulett bei sehr tiefem



Feld (1,7 τ). - Das Disulfid *11* wird auch als Nebenprodukt bei der Herstellung des Sulfids *6* mit Natriumthiosulfat erhalten.

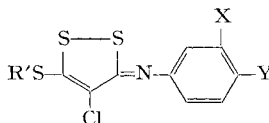
c) *An der Carbonylgruppe*. Die Thioäther *3a* und *3b* lassen sich nach dem Verfahren von FAUST & MAYER [9] mit Oxalylchlorid in die 3,4-Dichlor-5-alkylthio-1,2-dithiolium-chloride *12a* und *12b* überführen, die mit Anilinen zu 3-Arylimino-4-chlor-5-alkylthio-1,2-dithiolen (*13*) (s. Tabelle 5) reagieren:

Tabelle 4. 5-Sulfinyl-1,2-dithiol-3-one (9)



Nr.	R'	Smp. °C	Aus- beute %	Summenformel Mol.-Gew.	Ber./Gef.			
					C	H	O	S
<i>a</i>	CH ₃	181-182	72	C ₄ H ₃ ClO ₂ S ₃ 214,7			14,90 15,0	44,80 44,4
<i>b</i>	C ₂ H ₅	92- 94	81	C ₅ H ₅ ClO ₂ S ₃ 228,7			14,00 14,0	42,06 41,9
<i>c</i>		83- 84	90	C ₈ H ₉ ClO ₄ S ₃ 300,8	31,94 32,2	3,02 2,9	21,29 21,0	31,98 32,0
<i>d</i>		175-177	82	C ₁₀ H ₇ ClO ₂ S ₃ 290,8	41,30 41,23	2,43 2,32	11,01 10,91	33,08 32,68
<i>e</i>		215-222 (Zers.)	65	C ₆ H ₄ ClNO ₄ S ₃ 322,7	33,49 33,67	1,25 1,01	19,83 19,69	29,81 29,59
<i>f</i>		153-155	79	C ₁₀ H ₇ ClO ₂ S ₃ 290,8	41,30 41,2	2,43 2,2	11,01 11,0	33,08 32,9
<i>g</i>		135-136	91	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ O ₂ S ₃ 325,3	36,92 37,0	1,86 1,7	9,84 9,8	29,57 29,6
<i>h</i>		205-210 (Zers.)	37	C ₁₂ H ₆ ClNO ₃ S ₄ 375,9	40,04 39,9	1,61 1,6	8,89 8,8	35,64 35,4

Tabelle 5. 3-Phenylimino-4-chlor-5-alkylthio-1,2-dithiole (13)

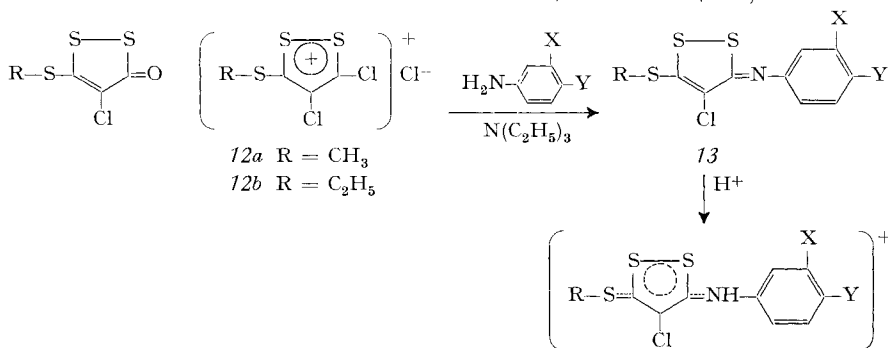


Nr.	R'	X	Y	Smp. °C	Aus- beute %	Summenformel Mol.-Gew.	Ber./Gef.				
							C	H	Cl	N	S
<i>a</i>	CH ₃	H	H	94- 96	69	C ₁₀ H ₆ ClNS ₃ 273,8	43,86 44,15	2,95 2,85	12,95 12,91	5,11 5,06	35,14 34,99
<i>b</i>	CH ₃	H	Cl	102-103	46	C ₁₀ H ₇ Cl ₂ NS ₃ 308,3	38,96 38,81	2,29 2,23	23,00 23,00		31,20 31,47
<i>c</i>	CH ₃	Cl	Cl	109-112	56	C ₁₀ H ₆ Cl ₃ NS ₃ 341,7	35,15 35,24	1,77 1,78	31,13 30,99	4,10 4,13	28,15 28,05
<i>d</i>	C ₂ H ₅	H	H	38- 39	63	C ₁₁ H ₁₀ ClNS ₃ 287,8	45,83 46,05	3,52 3,52	12,34 12,63	4,87 4,86	33,44 33,40
<i>e</i>	C ₂ H ₅	H	Cl	76- 78	76	C ₁₁ H ₉ Cl ₂ NS ₃ 322,3	41,00 41,24	2,81 2,85	22,00 22,34	4,35 4,05	29,84 29,83

Tabelle 6. *Spektraldaten einiger Verbindungen*

Nr.	Formel	IR. ^{a)}		UV. ^{b)}		NMR. ^{c)}		rel. Zuord-Inten-sität
		μ	Zuord-nung	nm (log ϵ)	τ			
10		6,07 6,56	C=O C=C			1,7 (s)	–	H-C=
3b		6,00	C=O	294 (3,98) 314 (3,97)	6,8 (g) 8,55 (t)	2 3		CH ₂ CH ₃
12b		keine charak- teristischen Absorptionen		293 (3,86) 317 (3,75) 380 (3,81)	6,35 (g) 8,35 (t)	2 3		CH ₂ CH ₃
9b		5,98 6,55	C=O C=C	243 (3,30) 298 (3,64) 332 (3,73)	6,8 (m) 8,6 (t)	2 3		CH ₂ CH ₃
2b		5,95 6,55	C=O C=C	252 (3,53) 348 (3,72)	6,5 (g) 8,6 (t)	2 3		CH ₂ CH ₃
13e		6,25 6,61 6,70		283 (4,01) 348 (3,96)	6,9 (g) 8,6 (t) 2,6 – –3,2 (m)	2 3 4		CH ₂ CH ₃ arom. H
6		5,98 6,65	C=O C=C	282 (3,99) 323 (4,01)				
11		5,98 6,63	C=O C=C	278 (4,07) 320 (4,03)				
3c		6,1	C=O	236 (3,92) 315 (3,98)	2,6 (m) 7,45 (s)	5 3		arom. H CH ₃
2i		6,00 6,46	C=O C=C	221 (3,82) 347 (3,80)	2,6 (m) 7,3 (s)	5 3		arom. H CH ₃

a) 10 und 3c in KBr, die anderen in CH₂Cl₂b) 3c in CH₃OH, die anderen in CH₂Cl₂c) alle in CDCl₃



Die Imine *13* sind erwartungsgemäss relativ starke Basen. In 80-proz. Methylcellosolve wurde für *13a* ein pK^* von 2,57 gemessen, gegenüber 3,69 für Anilin.

Mein Dank gilt Herrn Dr. K. GÄTZI für seine freundliche Anteilnahme an dieser Arbeit, und den Herren K. O. ALT und Dr. H. WAGNER und ihren Mitarbeitern für die Aufnahme und Interpretation der Spektren sowie die Durchführung der Mikroanalysen.

Experimenteller Teil

Smp. unkorrigiert, Molgewichte vaporometrisch. NMR.-Spektren auf VARIAN A 60 bzw. HA 100. Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel UV.-sensibilisiert [254 nm], CH_2Cl_2 /Petroläther).

5-Sulfonyl-1,2-dithiol-3-one (2) (Tabelle 1). – *Verfahren A* (in Äthanol). Zu einer Suspension von 0,10 Mol des 5-Chlor-1,2-dithiol-3-ons (*1*) in 100 ml Äthanol gibt man unter kräftigem Rühren oder Schütteln 0,12 bis 0,15 Mol des Natriumsulfins auf einmal zu. Nach Abklingen der meist exothermen Reaktion wird noch 10 Min. unter Rückfluss erhitzt. Dann kühlt man ab, filtriert das kristalline 5-Sulfonyl-1,2-dithiol-3-on ab, wäscht es mit viel Wasser und kristallisiert aus Äthanol, Methylcellosolve, Benzol oder Toluol um.

Verfahren B (in Dimethylformamid). Man löst oder suspendiert 0,10 Mol *1* in 100 ml Dimethylformamid, gibt unter Kühlung in Portionen 0,12 bis 0,15 Mol des Natriumsulfins zu und rührt bei 25°, bis dünnschichtchromatographisch kein *1* mehr nachzuweisen ist. Dann wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt, mit etwas Methanol gewaschen und aus Äthanol oder Methylcellosolve umkristallisiert.

Verfahren C (durch Oxydation der Thioäther *3*). Man löst 0,1 Mol *3* in Methylenechlorid, lässt bei 25–30° während 8–10 Std. 0,3 Mol 40-proz. Peressigsäure unter kräftigem Rühren zutropfen und rührt weiter, bis das Chromatogramm kein Sulfoxid *9* mehr anzeigt; gegebenenfalls setzt man weitere Peressigsäure zu. Man filtriert das ausgefallene Sulfon ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Methylcellosolve um; durch Einengen der Oxydationslösung wird ein 2. Kristalliat erhalten.

1,2-Dithiol-3-on-5-yl-thioäther (3) (Tabelle 2). – *A. Aus freien Mercaptanen.* Man löst oder suspendiert 0,1 Mol des 5-Chlor-1,2-dithiol-3-ons (*1*) in ca. 100 ml des in Tab. 2 angegebenen Lösungsmittels und gibt in 30–60 Min. unter Kühlung und Rühren bei 0–10° Innentemperatur 0,1 Mol des Mercaptans zu (im allgemeinen exotherme Reaktion). Man rührt bei 25° weiter, bis alles *1* verbraucht ist, filtriert das Reaktionsprodukt *3* ab und kristallisiert aus dem angegebenen Lösungsmittel um; durch Einengen der Reaktions-Mutterlauge wird weiteres *3* gewonnen. – Falls das Mercaptan säureempfindliche Gruppen enthält, setzt man dem Reaktionsgemisch Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumcarbonat oder Bariumcarbonat zu. Nach beendeter Reaktion filtriert man und extrahiert aus dem Filtrerrückstand den Thioäther mit Chloroform oder Trichloräthylen.

B. Aus Natriummercaptiden. Zur Lösung oder Suspension von 0,1 Mol *1* lässt man bei –20° bis 0° die Lösung von 0,1 Mol Mercaptan und 0,1 Mol Natriummethylat in Methanol unter kräftigem Rühren tropfen. Weiter wie unter A.

C. Aus den Dithiohohlensäurederivaten 4 oder dem Isothiuroniumsalz 5. Das allgemeine Verfahren ist an zwei Beispielen erläutert. (Herstellung der Verbindungen *4* und *5* s. u.).

1. *4-Chlor-5-acetylmethylthio-1,2-dithiol-3-on* (3y) aus 5. Man rührt ein Gemisch aus 28,9 g (0,10 Mol) 5, 12,0 g (0,13 Mol) Chloraceton und 60 ml Wasser 4 Std. bei 80–90°, kühlt dann auf 0° und filtriert. Filtrerrückstand in einem Gemisch aus Wasser und Methylenchlorid lösen, die Methylenchloridschicht eindampfen und den Rückstand aus Äthanol umkristallisieren. Ausbeute 12,7 g (55%); Nadeln vom Smp. 97–99°.

$C_6H_5ClO_2S_3$	Ber. Mol.-Gew. 240,8	C 29,93	H 2,09	Cl 14,72	O 13,29	S 39,44%
	Gef. „ 241	„ 30,28	„ 1,97	„ 14,94	„ 13,19	„ 40,03%

2. *4-Chlor-5-benzoylmethylthio-1,2-dithiol-3-on* (3z) aus 5. Man rührt ein Gemisch aus 28,9 g (0,10 Mol) 5, 19,9 g *o*-Bromacetophenon, 30 ml Äthanol und 40 ml Wasser 4 Std. bei 80–90°. Dann wird heiss filtriert, der Filtrerrückstand mit Methanol und Wasser gewaschen und aus Methylcellosolve umkristallisiert. Ausbeute 19,9 g (65%); Nadeln vom Smp. 141–142°.

$C_{11}H_7ClO_2S_3$ (302,8)	Ber. C 43,63	H 2,32	S 31,77%	Gef. C 43,62	H 2,22	S 31,63%
-----------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

4-Chlor-5-(dialkylamino-thiocarbonylthio)-1,2-dithiol-3-one (4a–d) (Tabelle 3). Das nachfolgende Beispiel erläutert das allgemeine Verfahren: Man lässt eine Lösung von 8,5 g (0,10 Mol) Piperidin, 7,6 g (0,10 Mol) Schwefelkohlenstoff und 5,4 g (0,10 Mol) Natriummethylat in 100 ml Äthanol bei –20 bis –25° unter Rühren in 3 Std. zu einer Suspension von 18,7 g (0,10 Mol) 4,5-Dichlor-1,2-dithiol-3-on (1a) in 50 ml Äthanol und 80 ml Aceton tropfen. Nach beendeter Zugabe wird 2 Std. bei 25° weitergerührt. Dann auf –40° abkühlen, das 4-Chlor-5-(piperidino-thiocarbonylthio)-1,2-dithiol-3-on (4c) abfiltrieren, mit Wasser waschen und aus Methylcellosolve umkristallisieren. Ausbeute 20,0 g (64%) gelbe Plättchen, Smp. 119–120°.

4-Chlor-5-(äthoxy-thiocarbonylthio)-1,2-dithiol-3-on (4e). Zur Lösung von 16,8 g (0,30 Mol) Kaliumhydroxid in 20 ml Wasser gibt man 100 ml Äthanol und 30,5 g (0,401 Mol) Schwefelkohlenstoff. Dieses Gemisch trägt man im Laufe von 10 Min. unter Rühren und Eiskühlung in eine Suspension von 56,1 g (0,30 Mol) 4,5-Dichlor-1,2-dithiol-3-on in 80 ml Äthanol ein, rührt noch 10 Min. bei Raumtemperatur, filtriert, löst den Filtrerrückstand in möglichst wenig heissem Benzol, rührt mit Kohle, filtriert und lässt abkühlen: 40,0 g (49%) 4-Chlor-5-(äthoxy-thiocarbonylthio)-1,2-dithiol-3-on (4e) in derben Prismen vom Smp. 99–101°; kann bei 80°/1 Torr sublimiert werden.

Die Benzol-Mutterlaugen werden eingedampft und der Rückstand mehrmals aus Methylcellosolve umkristallisiert: 12,4 g (25%) *Bis*-(4-chlor-1,2-dithiol-3-on-5-yl)-sulfid (6) vom Smp. 112°.

4-Chlor-5-(Δ¹-imidazolin-2'-yl-thio)-1,2-dithiol-3-on-hydrochlorid (5). Eine Lösung von 51,1 g (0,50 Mol) Äthylenthiouarnstoff (Imidazolidin-2-thion) und 93,7 g (0,50 Mol) 4,5-Dichlor-1,2-dithiol-3-on (1a) in 600 ml Methylcellosolve wird 20 Std. auf 60–70° erwärmt. Nach dem Abkühlen filtrieren und den Filtrerrückstand in einem Gemisch aus 100 ml Wasser und 400 ml Chloroform lösen. Die wässrige Schicht wird nochmals mit 200 ml Chloroform geschüttelt, mit Kohle gerührt und eingedampft. Den Eindampfrückstand zerreibt man und rührt mit 100 ml Methylcellosolve von 50–60°. Ungelöst bleiben 93 g (64%) 5 als gelbliches, wasserlösliches Pulver. Zersetzung bei 160–175° je nach Aufheizgeschwindigkeit.

$C_6H_6Cl_2N_2OS_3$	Ber. C 24,91	H 2,10	Cl 24,60	N 9,68	S 33,27%
(289,2)	Gef. „ 25,31	„ 2,21	„ 24,27	„ 9,73	„ 32,78%

Bis-(4-chlor-1,2-dithiol-3-on-5-yl)-sulfid (6). – a) *Aus Natriumthiosulfat*. Man löst 93,5 g (0,50 Mol) 4,5-Dichlor-1,2-dithiol-3-on (1a) in 350 ml warmem Methylcellosolve, kühlt rasch auf 0° bis –5° und gibt unter Kühlung in 5 Minuten eine Lösung von 70 g (0,45 Mol) Natriumthiosulfat in 50 ml Wasser zu. 15 Min. bei 25–30° weiterrühren, filtrieren; das Filtergut mit Wasser waschen, dann zur Entfernung von 1a zuerst mit 150 ml Methanol auskochen, dann filtrieren. Den kristallinen Filtrerrückstand (75 g) mit 250 ml Trichloräthylen zum Sieden erhitzen; ungelöst bleiben 8 g (9%) *Bis*-(4-chlor-1,2-dithiol-3-on-5-yl)-disulfid (11), identisch mit dem aus 3q und Peressigsäure erhaltenen Präparat. Aus der Lösung kristallisieren nach Zugabe von Cyclohexan 53,5 g (64%) *Bis*-(4-chlor-1,2-dithiol-3-on-5-yl)-sulfid (6): Prismen, Smp. 110–112° (aus Methylcellosolve).

$C_6Cl_2O_2S_6$	Ber. C 21,49	H 0,00	Cl 21,15	O 9,54	S 47,82%
(335,3)	Gef. „ 21,73 (kein H)	„ 20,85	„ 9,50	„ 47,60%	

b) *Aus Thioacetamid*. 37,4 g (0,20 Mol) 4,5-Dichlor-1,2-dithiol-3-on (1a), 18,8 g (0,25 Mol) Thioacetamid, 25 g (0,3 Mol) Magnesiumcarbonat und 150 ml Methanol werden 30 Std. bei 25° gerührt. Dann Methanol bei vermind. Druck abdestillieren, Rückstand mit einem Gemisch aus 300 ml

Methylenchlorid und 50 ml Wasser schütteln und filtrieren. Methylenchloridschicht trocknen, mit Kieselgur und Kohle schütteln und eindampfen. Der kristalline Eindampfrückstand (12,8 g) wird in 150 ml siedendem Trichloräthylen gelöst. Nach Zugabe von 80 ml Cyclohexan kristallisieren 8,7 g (26%) Bis-(4-chlor-1,2-dithiol-3-on-5-yl)-sulfid vom Smp. 112° aus.

4-Phenyl-5-methylthio-1,2-dithiol-3-thion. Man suspendiert 110 g (0,383 Mol) des Dimethylammoniumsalzes von 4-Phenyl-5-mercapto-1,2-dithiol-3-thion [6] in 500 ml Methanol und lässt während 35 Min. unter Kühlung bei 12–13° Innentemperatur 48,2 g (0,365 Mol) Dimethylsulfat zutropfen. Danach 2 Std. bei 13–18° weiterrühren, dann auf –30° kühlen und das Produkt abfiltrieren. Nach Umkristallisieren aus Methylcellosolve 74,4 g (80%) rote Kristalle, Smp. 126°.

$C_{10}H_8S_4$ (256,4) Ber. C 46,84 H 3,14 S 50,02% Gef. C 46,58 H 3,12 S 49,85%

4-Phenyl-5-äthylthio-1,2-dithiol-3-thion. Wie oben hergestellt; Ausbeute 71%, Smp. 91–92°.

$C_{11}H_{10}S_4$ (270,5) Ber. C 48,85 H 3,73 S 47,42 Gef. C 48,80 H 3,77 S 47,19

4-Phenyl-5-methylthio-1,2-dithiol-3-on (3c) aus dem entsprechenden 1,2-Dithiol-3-thion. Die Lösungen von 2 g (0,078 Mol) 4-Phenyl-5-methylthio-1,2-dithiol-3-thion in 20 ml Chloroform und von 5 g (0,016 Mol) Quecksilber (II)-acetat in 100 ml Eisessig werden vereinigt und 3 Tage stehen gelassen. Dann filtriert man, gibt zum Filtrat weitere 50 ml Chloroform und schüttelt dreimal mit je 100 ml Wasser, danach einmal mit H_2S -Wasser. Erneut filtrieren, trocknen und das Chloroform abdestillieren. Es hinterbleiben 1,5 g (80%) Nadeln, Smp. 103–105° (aus Methylcellosolve), identisch mit dem aus 4,5-Dichlor-1,2-dithiol-3-on (1a) und Methylmercaptan erhaltenen Präparat.

4-Phenyl-5-äthylthio-1,2-dithiol-3-on (3d) aus dem entsprechenden 1,2-Dithiol-3-thion. Wie oben hergestellt; Ausbeute 58%.

4-Chlor-5-morpholino-1,2-dithiol-3-on aus 4-Chlor-5-phenylsulfonyl-1,2-dithiol-3-on (2e). Eine Lösung von 10 g (0,034 Mol) 2e in 100 ml heissem Benzol wird rasch auf ca. 20° abgekühlt und unter Kühlung mit 8,6 g (0,10 Mol) Morpholin versetzt. Man lässt 12 Std. stehen, filtriert von einem geringfügigen Niederschlag ab und dampft bei vermind. Druck ein. Das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Verrühren mit Hexan. Die Kristalle mit 100 ml Methanol aufkochen, vom Ungelösten abfiltrieren und auf –20° kühlen. Es fallen 2,3 g (35%) 4-Chlor-5-morpholino-1,2-dithiol-3-on aus, die nach Umkristallisieren aus Methylcellosolve bei 126–127° (Lit. [3]: 128°) schmelzen; identisch mit dem nach Literatur hergestellten Präparat.

5-Sulfinyl-1,2-dithiol-3-one (9) (Tabelle 4), allgemeine Vorschrift. Man lässt zur Lösung von 0,1 Mol des entsprechenden Thioäthers 3 in Methylenchlorid bei 0–10° unter kräftigem Rühren in 3 Std. 0,1 Mol 40-proz. Peressigsäure tropfen und rührt bei 25° weiter, bis 3 nahezu verbraucht ist. Beim Einengen kristallisiert das 5-Sulfinyl-1,2-dithiol-3-on aus. Man wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Methylcellosolve um.

Reaktion von 4-Chlor-5-(α -methylbenzylthio)-1,2-dithiol-3-on (3q) mit Peressigsäure. Man lässt zu einer Lösung von 14,5 g (0,050 Mol) 3q in 30 ml Methylenchlorid in 35 Min. bei 5–8° Innentemperatur 28,5 ml (ca. 0,15 Mol) ca. 40-proz. Peressigsäure in Eisessig tropfen und rührt 15 Std. bei 25°. Dann werden die ausgefallenen Nadeln von Bis-(4-chlor-1,2-dithiol-3-on-5-yl)-disulfid (11) abgesaugt; weiteres Material erhält man durch Einengen des Filtrats. 4,6 g (50%), Smp. 195–200° (aus Methylcellosolve).

$C_6Cl_2O_2S_6$ Ber. Mol.-Gew. 367,4 C 19,61 H 0,00 Cl 19,30 O 8,71 S 52,38%
Gef. „ 360 „ 19,81 (kein H) „ 19,40 „ 8,88 „ 52,05%

Die Mutterlauge wird von Chloroform befreit und bei vermind. Druck destilliert. Bei 92°/0,05 Torr geht 1,0 g (13%) 4-Chlor-1,2-dithiol-3-on (10) über, das in der Vorlage kristallisiert. (Im Sumpf bleibt ein schwarzes Öl, das nicht unzersetzt destilliert werden kann.) Aus Benzol/Petroläther farblose Nadeln, Smp. 62–63°.

C_3HClOS_2 Ber. Mol.-Gew. 152,6 C 23,61 H 0,66 Cl 23,23 S 42,02%
Gef. „ 153 „ 23,84 „ 0,66 „ 22,94 „ 41,99%

3,4-Dichlor-5-äthylthio-1,2-dithiolium-chlorid (12b). 100 g (0,45 Mol) 4-Chlor-5-äthylthio-1,2-dithiol-3-on (3b) werden mit 200 ml Chloroform (alkoholfrei) und 100 ml Oxalylchlorid 50 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann destilliert man die Lösungsmittel bei vermindertem Druck ab und extrahiert den Rückstand dreimal mit je 200 ml heissem Benzol. Ungelöst bleiben orangefarbene Kristalle, die unter Feuchtigkeitsausschluss getrocknet werden. Ausbeute 91,5 g (76%), Smp. ca.

140° (Zers.). Die Verbindung löst sich klar in Wasser; nach einigen Sekunden fällt infolge Hydrolyse 3b aus.

$C_5H_5Cl_3S_3$	Ber. C 24,44	H 1,88	Cl (ges.) 39,74	Cl (ion.) 26,28	S 35,93%
(267,66)	Gef. „ 24,47	„ 1,93	„ „ 39,73	„ „ 25,77 ²⁾	„ 35,61%

3,4-Dichlor-5-methylthio-1,2-dithiolium-chlorid (12a). Herstellung wie 12b. Orangefarbene Nadeln, Smp. 180–190° (Zers.); Ausbeute 71%.

$C_4H_3Cl_3S_3$	Ber. C 18,94	H 1,19	Cl (ges.) 41,94	Cl (ion.) 27,96	S 37,93%
(253,64)	Gef. „ 19,28	„ 1,32	„ „ 42,17	„ „ 28,07	„ 37,82%

3-Arylimino-4-chlor-5-alkylthio-1,2-dithiole (13), allgemeine Vorschrift: Man suspendiert 0,1 Mol 3,4-Dichlor-5-alkylthio-1,2-dithiolium-chlorid (12) in 100 ml trockenem Chloroform und lässt unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung aus 0,1 Mol des Anilins, 0,1 Mol Triäthylamin und 100 ml Benzol zutropfen. Zwei Stunden nachrühren und eindampfen. Den Eindampfdruckstand in einem Gemisch aus 400 ml Chloroform und 400 ml Wasser lösen, eventuell von etwas Ungelöstem abfiltrieren. Chlorformschicht mit Wasser waschen und eindampfen; den Rückstand aus Isopropanol oder (im Falle von 13e) aus Methylcellosolve umkristallisieren. – Hergestellte Verbindungen s. Tabelle 5.

3-Phenylimino-4-chlor-5-methylthio-1,2-dithiol-hydrochlorid. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Ätherlösung von 13a. Zersetzt sich langsam ab 145°, rasch bei 175–180° unter Aufschäumen.

$C_{10}H_9Cl_2NS_3$	Ber. C 38,70	H 2,93	Cl 22,86	N 4,51	S 31,00%
(310,3)	Gef. „ 38,73	„ 2,86	„ 22,18	„ 4,49	„ 30,55%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Deutsches Pat. 1102174 (16. 3. 1961), Erfinder F. BOBERG.
- [2] Brit. Pat. 900805 (22. 12. 1960), Erfinder K. BRACK.
- [3] F. BOBERG, Angew. Chem. 72, 629 (1960); Liebigs Ann. Chem. 687, 169 (1965); F. BOBERG & A. MAREI, *ibid.* 666, 88 (1963).
- [4] W. DRABER, Chem. Ber. 100, 1559 (1967).
- [5] N. K. SUNDHOLM & A. E. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 73, 3459 (1951); K. BRASS & L. KÖHLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 2543 (1922).
- [6] Brit. Pat. 1049637, Erfinder J. P. BROWN.
- [7] B. BÖTTCHER, Chem. Ber. 81, 376 (1948).
- [8] J. BADER, Helv. 51, 1421 (1968).
- [9] J. FAUST & R. MAYER, Liebigs Ann. Chem. 688, 150 (1965).

²⁾ Durch potentiom. Titration, nach Hydrolyse durch kurzes Erwärmen in Wasser.