

Über einige unsymmetrische heterocyclische Disulfide. II¹⁾

Von F. RUNGE, A. JUMAR und F. KOEHLER²⁾

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Ausgehend von 2-Mercaptothiazolen und imidazolen und aromatischen bzw. aliphatischen Sulfonylchloriden wurde eine Reihe unsymmetrischer Disulfide hergestellt. Die eingesetzten Ausgangsprodukte zeichnen sich durch deutliche Unterschiede in der Reaktionsfreudigkeit aus. Ein Teil der erhaltenen Disulfide wurde, zwecks näherer Charakterisierung, der Dünnschichtchromatographie unterworfen. Es wurden einige Zusammenhänge zwischen der Konstitution der Verbindungen und deren R_f -Werten aufgezeigt.

Es wurde eine Anzahl unsymmetrischer Disulfide des Thiazols und Imidazols hergestellt, um sie auf insektizide Eigenschaften zu prüfen.

Obgleich es mehrere Methoden zur Darstellung von unsymmetrischen Disulfiden gibt¹⁾, ist bislang nur eine geringe Anzahl derartiger Körper mit einem heterocyclischen Rest im Molekül dargestellt worden. RUNGE et al.¹⁾ synthetisierten unsymmetrische Disulfide des Pyridins und Thiophens mit einer aromatischen Komponente. LEANDRI und TUNDO³⁾ stellten ähnliche Verbindungen des Pyridins, Chinolins und Benzthiazols dar. Unsymmetrische Disulfide des Benzthiazols fanden auch in der Patentliteratur Erwähnung⁴⁾. KLEIMANN⁵⁾ gibt in einigen Patenten allgemeine Darstellungsvorschriften für heterocyclische, heterocyclisch-aromatische und heterocyclisch-aliphatische Disulfide an, ohne jedoch auf Ausbeuten, Abtrennung sowie Eigenschaften und physikalische Daten der erhaltenen Körper einzugehen. Auf dem Gebiet des Thiazols wurde bisher nur eine einzige Verbindung, das 4,5-Dimethylthiazyl-2,2'-nitrophenyldisulfid, beschrieben⁶⁾, wäh-

¹⁾ I. Mitt.: F. RUNGE, A. JUMAR u. P. HELD, J. prakt. Chem. [4] 8, 73 (1959).

²⁾ Auszug aus Dissertation, Halle (Saale) 1962.

³⁾ G. LEANDRI u. A. TUNDO, Ann. Chim. 45, 842 (1955); zit. nach Chem. Zbl. 1959, 5097.

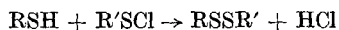
⁴⁾ DRP. 535 072.

⁵⁾ M. KLEIMANN, USA Pat. 2510893 (1950); USA Pat. 2510894 (1950).

⁶⁾ F. D. STEWART u. R. A. MATHES, J. org. Chem. 14, 1111 (1949).

rend über derartige Körper des Imidazols keine Angaben gefunden werden konnten.

Zur Darstellung unsymmetrischer Disulfide hat sich die Methode von LECHER⁷⁾, bei der Thiole und Sulfenylchloride nach



umgesetzt werden, als am geeignetsten erwiesen.

Derivate des Thiazols

Bei unseren Versuchen wurden die in Tab. 1 aufgeführten heterocyclischen Thiole und aromatischen bzw. aliphatischen Sulfenylchloride, vorzugsweise bei Raumtemperatur, umgesetzt und das erhaltene Reaktionsgemisch,

Tabelle 1

| Nr. | Sulfenylchlorid | Nr. | Thiol |
|------|--------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------|
| I | Phenylsulfenylchlorid | XII | 2-Mercapto-4-phenylthiazol |
| II | 2-Nitrophenylsulfenylchlorid | XIII | 2-Mercapto-4-(p-fluorphenyl)-thiazol**) |
| III | 3-Nitrophenylsulfenylchlorid | XIV | 2-Mercapto-4-(p-chlorphenyl)-thiazol |
| IV | 4-Nitrophenylsulfenylchlorid | XV | 2-Mercapto-4-(p-bromphenyl)-thiazol |
| V | 2,4-Dinitrophenylsulfenylchlorid | XVI | 2-Mercapto-4-(o-chlorphenyl)-thiazol ⁺) |
| VI | 2-Nitro-4-chlorphenylsulfenylchlorid | XVII | 2-Mercapto-4-(m-chlorphenyl)-thiazol ⁺⁺⁾ |
| VII | 2-Chlorphenylsulfenylchlorid | XVIII | 2-Mercapto-4-(m-nitrophenyl)-thiazol |
| VIII | 3-Chlorphenylsulfenylchlorid*) | XIX | 2-Mercapto-4-(2'-thienyl)-thiazol |
| IX | 4-Chlorphenylsulfenylchlorid | XX | 2-Mercapto-4,5-diphenylthiazol |
| X | 4-Methylphenylsulfenylchlorid | XXI | 2-Mercapto-4-methylthiazol |
| XI | Trichlormethylsulfenylchlorid | XXII | 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol |
| | | XXIII | 2-Mercapto-4-thiazyllessigsäureäthylester |
| | | XXIV | 2-Mercapto-4-methyl-5-thiazolcarbon-säureäthylester |

*) Kp.: 118°/20 mm. **) Fp.: 205–210° +) Fp.: 205–210°. ++) Fp.: 161–163°.

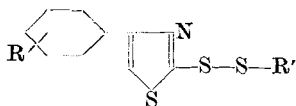
in dem sich häufig die von den Ausgangsprodukten abgeleiteten symmetrischen Disulfide befanden, durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln, teilweise unter beträchtlichen Verlusten, aufgearbeitet. Dabei zeigte sich, daß ein großer Teil der unsymmetrischen Disulfide äußerst instabil ist und nach



homoproportioniert. Es gelang daher nicht immer, sie analysenrein zu isolieren. Bei der Auswahl der umzusetzenden Thiole und Sulfenylchloride wurden solche Verbindungen berücksichtigt, die die Möglichkeit boten eventuell vorhandene Zusammenhänge zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften einerseits und biologischer Aktivität andererseits zu erkennen.

⁷⁾ H. LECHER u. M. WITTEW, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1474 (1922).

Tabelle 2



| R | R' | Meth. | Fp. | % Ausbeute | Analyse |
|------|-----------------------|-------|---------|------------|-----------------------------------------------------------------|
| H | 2-Nitrophenyl | A | 114–115 | 67 | ber.: C 52,0; H 2,91; N 8,09 gef.: C 52,11; H 2,98; N 8,07 |
| H | 2,4-Dinitrophenyl | A | 108–109 | 63 | ber.: N 10,75 gef.: N 10,55 |
| H | 2-Nitro-4-chlorphenyl | A | 119–120 | 75 | ber.: C 47,30; H 2,38; N 7,36 gef.: C 47,33; H 2,30; N 7,78. |
| H | 2-Chlorphenyl | B | 78–79 | 16 | ber.: N 4,18 gef.: N 4,39 |
| H | 4-Chlorphenyl | B | 82–83 | 77 | ber.: N 4,18; Cl 10,55 gef.: N 4,30; Cl 10,37 |
| H | 4-Methylphenyl | B | 91 | 69 | ber.: N 4,44 gef.: N 4,71 |
| p-F | Phenyl | B | 72–73 | 56 | ber.: F 5,95 gef.: F 5,85 |
| p-F | 2-Nitrophenyl | B | 116–117 | 52 | ber.: F 5,20 gef.: F 5,14 |
| p-F | 2,4-Dinitrophenyl | B | 113–114 | 52*) | — |
| p-F | 2-Nitro-4-chlorphenyl | B | 144 | 35 | ber.: Cl 8,89 gef.: Cl 9,0 |
| p-F | 2-Chlorphenyl | B | 97–98 | 31 | ber.: N 3,96 gef.: N 4,09 |
| p-F | 4-Chlorphenyl | B | 121–122 | 72**) | — |
| p-F | 4-Methylphenyl | B | 90,5 | 33 | ber.: F 5,70 gef.: F 5,38 |
| p-Cl | Phenyl | B | 68 | 43 | ber.: Cl 10,60 gef.: Cl 10,70 |
| p-Cl | 2-Nitrophenyl | A | 119–121 | 45 | ber.: N 7,37 gef.: N 7,39 |
| p-Cl | 2,4-Dinitrophenyl | B | 115–117 | 37 | ber.: Cl 8,31 gef.: Cl 8,42 |
| p-Cl | 2-Nitro-4-chlorphenyl | A | 130 | 35 | ber.: N 6,75 gef.: N 6,62 |
| p-Cl | 4-Nitrophenyl | B | 126–129 | 7 | ber.: Cl 9,33 gef.: Cl 9,60 |
| p-Cl | 2-Chlorphenyl | B | 112–113 | 65 | ber.: N 3,78 gef.: N 4,15 |
| p-Cl | 4-Chlorphenyl | B | 115–116 | 71 | ber.: N 3,78 gef.: N 3,83 |
| p-Cl | 4-Methylphenyl | B | 101–102 | 50 | ber.: Cl 10,20 gef.: Cl 10,20 |
| p-Br | Phenyl | B | 93–94 | 95*) | — |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| R | R' | Meth. | Fp. | % Ausbeute | Analyse |
|-------------------|-----------------------|-------|---------|------------|----------------------------------------------------|
| p-Br | 2-Nitrophenyl | B | 131–132 | 36 | ber.: Br 18,8 gef.: Br 19,1 |
| p-Br | 2,4-Dinitrophenyl | B | 126–127 | 40 | ber.: Br 17,0 gef.: Br 17,2 |
| p-Br | 2-Nitro-4-chlorphenyl | B | 119–121 | 50 | ber.: Cl 7,71; Br 17,40 gef.: Cl 7,72; Br 17,48 |
| p-Br | 4-Nitrophenyl | B | 131–134 | 4 | ber.: Br 18,79 gef.: Br 19,2 |
| p-Br | 2-Chlorphenyl | B | 106–107 | 64 | ber.: Br 19,05 gef.: Br 18,95 |
| p-Br | 4-Chlorphenyl | B | 118–119 | 40 | ber.: N 3,38 gef.: N 3,65 |
| p-Br | 4-Methylphenyl | B | 95–96 | 32 | ber.: N 3,55 gef.: N 3,83 |
| o-Cl | Phenyl | B | 67–70 | 16*) | — |
| o-Cl | 2-Nitrophenyl | B | 104–110 | 64**) | — |
| o-Cl | 2,4-Dinitrophenyl | B | 116–117 | 55**) | — |
| o-Cl | 2-Nitro-4-chlorphenyl | B | 128–129 | 19 | ber.: C 43,40; H 2,0 gef.: C 43,87; H 2,18 |
| o-Cl | 2-Chlorphenyl | B | 112–113 | 42*) | — |
| o-Cl | 4-Chlorphenyl | B | 110–111 | 34 | ber.: N 3,78 gef.: N 3,79 |
| o-Cl | 4-Methylphenyl | B | 99–101 | 32*) | ber.: Cl 10,13 gef.: Cl 10,90 |
| m-NO ₂ | 4-Chlorphenyl | B | 107–108 | 24*) | — |

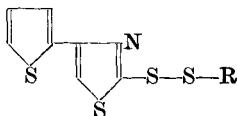
*) Substanz läßt sich durch Umkristallisieren von geringen Resten der aromatischen Disulfide nicht befreien.

***) Substanz zerfällt beim Umkristallisieren in die symmetrischen Disulfide.

Die Tab. 2–5 enthalten die Ergebnisse der Umsetzungen, bei denen un-symmetrische Disulfide isoliert werden konnten. Betrachtet man die Ergebnisse der einzelnen Umsetzungen, so wird sichtbar, daß die eingesetzten Mercaptothiazole hinsichtlich ihrer Reaktionsfreudigkeit in drei Gruppen eingeteilt werden können:

In die erste Gruppe der reaktionsfreudigsten Verbindungen sind die p-substituierten Derivate des 2-Mercapto-4-phenylthiazols und dieses selbst (XII–XV) in der ungefähren Reihenfolge Br > F > Cl > H einzureihen. Die zweite Gruppe enthält die Verbindungen XIX, XVI, XX und XIV, wobei diese etwa in der angegebenen Reihenfolge anzuordnen sind. In die dritte Gruppe sind die schlecht oder überhaupt nicht reagierenden Körper wie XVII, XVIII, XXI, XXII und XXIII einzustufen. Auffällig ist das unterschiedliche Verhalten der m-substituierten 2-Mercapto-4-phenyl-

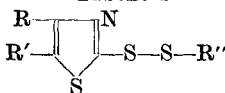
Tabelle 3



| R | Meth. | Fp. | % Ausbeute | Analyse |
|-----------------------|-------|---------|------------|---------------------------------|
| 2-Nitrophenyl | B | 133–135 | 58 | ber.: S 36,4 gef.: S 36,2 |
| 2,4-Dinitrophenyl | B | 109–112 | 24*) | — |
| 2-Nitro-4-chlorphenyl | B | 135–136 | 34 | ber.: Cl 9,16 gef.: Cl 9,14 |
| 2-Chlorphenyl | B | 77–79 | 30 | ber.: Cl 10,38 gef.: Cl 11,0 |
| 4-Chlorphenyl | B | 88–90 | 64 | ber.: S 37,6 gef.: S 37,6 |
| 4-Methylphenyl | B | 67–68 | 24 | ber.: N 4,36 gef.: N 4,34 |

*) Die Substanz zersetzt sich in Lösung.

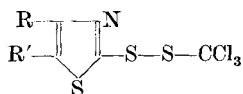
Tabelle 4



| R | R' | R'' | Meth. | Fp. | % Ausbeute | Analyse |
|--------|------------|-----------------------|-------|---------|------------|----------------------------------------------------------------|
| Phenyl | Phenyl | 2-Nitrophenyl | A | 123 | 42 | ber.: C 59,64; H 3,32; N 6,63 gef.: C 59,93; H 3,28; N 6,61 |
| Phenyl | Phenyl | 2-Nitro-4-chlorphenyl | A | 122–125 | 58 | ber.: Cl 7,76 gef.: Cl 7,85 |
| Phenyl | Phenyl | 2-Chlorphenyl | B | 78–81 | 9 | — |
| Phenyl | Phenyl | 4-Chlorphenyl | A | 93–94 | 35 | ber.: N 3,40 gef.: N 3,44 |
| Methyl | H | 2-Nitrophenyl | B | 81–82 | 24 | ber.: S 33,4 gef.: S 33,8 |
| Methyl | H | 4-Chlorphenyl | B | 186–189 | 18 | ber.: N 5,12 gef.: N 5,31 |
| Methyl | Methyl | 2-Nitrophenyl | B | 83–85 | 43*) | — |
| Methyl | Methyl | 2-Nitro-4-chlorphenyl | B | 69–72 | 72**) | — |
| Methyl | Carbäthoxy | 2-Nitrophenyl | B | 114–115 | 41 | ber.: S 27,0 gef.: S 27,4 |
| Methyl | Carbäthoxy | 2-Nitro-4-chlorphenyl | A | 117–119 | 21 | ber.: Cl 9,07 gef.: Cl 8,93 |
| Methyl | Carbäthoxy | 2-Chlorphenyl | A | 98–99 | 38 | ber.: N 4,06 gef.: N 4,10 |
| Methyl | Carbäthoxy | 4-Chlorphenyl | B | 60–65 | 65*) | — |

) Substanz läßt sich durch Umkristallisieren nicht reinigen. **) Substanz zersetzt sich beim Umkristallisieren.

Tabelle 5



| R | R' | Meth. | Fp. | % Ausbeute | Analyse |
|---------------|------------|-------|---------|------------|--------------------------------------------------|
| Phenyl | H | B | 89–90 | 68*) | — |
| 4-Chlorphenyl | H | C | 106–107 | 57 | ber.: Cl 37,61 gef.: Cl 37,60 |
| 4-Bromphenyl | H | B | 103 | 62 | ber.: Cl 25,2; Br 19,0 gef.: Cl 25,3; Br 18,4 |
| 2-Chlorphenyl | H | C | 106 | 7 | ber.: Cl 37,61 gef.: Cl 37,65 |
| Thienyl-2 | H | B | 64–65 | 19 | ber.: Cl 30,5 gef.: Cl 30,3 |
| Methyl | Carbäthoxy | C | 83–84 | 37*) | — |

*) Substanz läßt sich durch Umkristallisieren nicht vollständig reinigen.

thiazolkörper im Vergleich mit den o- und p-substituierten. Hier gilt in bezug auf Reaktionsfreudigkeit $p > o > m$.

Eine ähnliche Gruppeneinteilung kann bei den eingesetzten Phenylsulfonylchloriden getroffen werden. Hier hält II, gefolgt von VI und IX die Spitze. In die mittlere Gruppe sind, in der angegebenen Reihenfolge, einzureihen VII, X und V, sowie I und IV, während VIII in die dritte Gruppe der nicht reagierenden Körper gehört. Bei den chlorhaltigen Verbindungen gilt die Reihenfolge $p > o > m$, bei den nitrogruppenhaltigen dagegen $o > p > m$.

Abb. 1 gibt das IR-Spektrum des 4-Phenylthiazyl-2,2'-nitrophenyldisulfids, eines typischen Vertreters der erhaltenen Disulfide, wieder. Abb. 2

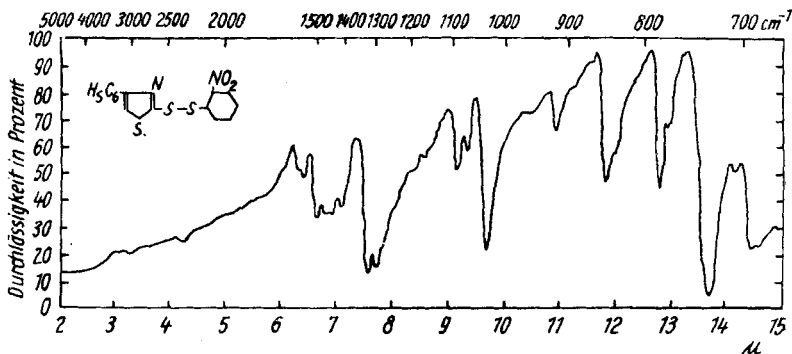


Abb. 1. IR-Spektrum des 4-Phenylthiazyl-2,2'-nitrophenyldisulfids

zeigt das typische UV-Spektrum eines nitrogruppenhaltigen und Abb. 3 das eines nur chlorhaltigen Disulfids. NAKABAYASHI und TSURUGI⁸⁾ ordnen bei der Interpretation des Spektrums des Benzhydryl-2,4-dinitrophenyldisul-

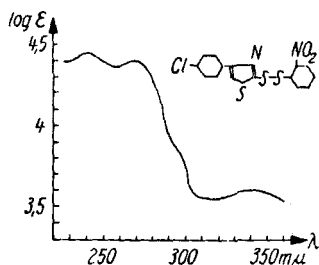


Abb. 2. UV-Spektrum des 4-p-Chlorphenylthiazyl-2,2'-nitrophenyldisulfids

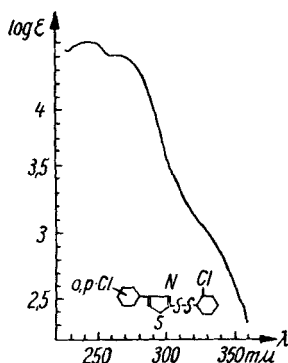


Abb. 3. UV-Spektrum des 4-p-Chlorphenylthiazyl-2,2'-chlorphenyldisulfids bzw. des 4-o-Chlorphenylthiazyl-2,2'-chlorphenyldisulfids

fids ein bei 300 mμ auftretendes Maximum der S—C₆H₃—(NO₂)₂-Gruppe zu. Bei dem von uns aufgenommenen Spektrum des 4-Phenylthiazyl-2,2',4'-dinitrophenyldisulfids (Abb. 4) fehlt in diesem Bereich ein ausgeprägtes Maximum, so daß die Interpretation der beiden japanischen Autoren für den vorliegenden Fall nicht zutreffen kann.

Die Dünnschichtchromatographie bot eine weitere Möglichkeit, die hergestellten Disulfide zu charakterisieren. Tab. 6 zeigt deutlich, wie mit zunehmendem Atomgewicht des Halogensubstituenten die R_f-Werte ansteigen. Aus Tab. 7 kann man entnehmen, daß Ersatz des Phenylrestes durch den Thienylring keine nennenswerte Verschiebung des R_f-Wertes bewirkt und daß Einführung eines zweiten Substituenten denselben senkt. Auch zeigt sich, daß die am Thiazolring phenylsubstituierten Verbindungen deutlich höhere R_f-Werte besitzen als die alkylsubstituierten. Aus Tab. 8 geht hervor, daß Halogensubstituenten in beiden Phenylringen die R_f-Werte generell ansteigen lassen. Bei gleichem Substituenten an dem in 4-Stellung am Thiazolkern sitzenden Phenylring liegen die R_f-Werte der im zweiten

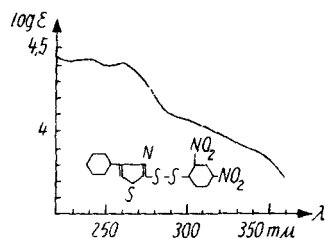
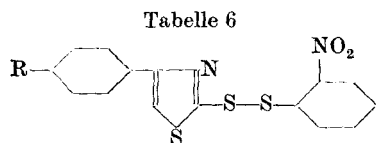


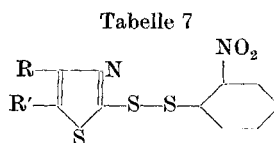
Abb. 4. UV-Spektrum des 4-Phenylthiazyl-2,2',4'-dinitrophenyldisulfids

⁸⁾ T. NAKABAYASHI u. J. TSURUGI, J. org. Chem. **26**, 2482 (1961).

Phenylring o-substituierten Verbindungen stets bedeutend höher als die der entsprechenden p-Derivate. Zwischen den R_f -Werten der Isomeren, die im zweiten, am Schwefel sitzenden Phenylring die gleichen Substituenten in

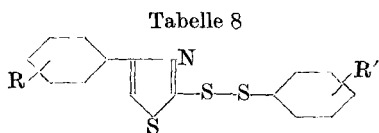


| R | R_f -Wert |
|----|-------------|
| H | 0,34 |
| F | 0,38 |
| Cl | 0,42 |
| Br | 0,54 |

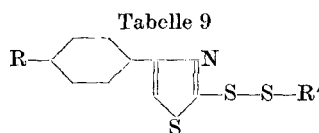


| R | R' | R_f -Wert |
|------------|------------|-------------|
| Phenyl | H | 0,34 |
| 2'-Thienyl | H | 0,31 |
| Phenyl | Phenyl | 0,32 |
| Methyl | H | 0,17 |
| Methyl | Methyl | 0,08 |
| Methyl | Carbäthoxy | 0,07 |

der gleichen Stellung tragen, im ersten Phenylring dagegen einmal in o- und einmal in p-Stellung chloresubstituiert sind, besteht kein so ausgeprägter Unterschied. Tab. 9 zeigt, daß Ersatz einer Nitrogruppe durch Chlor die



| R | R' | R_f -Wert |
|------|------|-------------|
| o-Cl | o-Cl | 0,95 |
| p-Cl | o-Cl | 0,93 |
| o-Cl | p-Cl | 0,70 |
| p-Cl | p-Cl | 0,60 |



| R | R' | R_f -Wert |
|----|-----------------------|-------------|
| H | 2-Nitrophenyl | 0,34 |
| H | 2,4-Dinitrophenyl | 0,15 |
| H | 2-Nitro-4-chlorphenyl | 0,40 |
| H | 2-Chlorphenyl | 0,52 |
| H | 4-Chlorphenyl | 0,52 |
| H | 4-Methylphenyl | 0,70 |
| H | Trichlormethyl | 0,75 |
| Br | Trichlormethyl | 0,67 |

R_f -Werte steigen läßt. Einführung einer zweiten Nitrogruppe setzt die R_f -Werte deutlich herab.

Die Synthese gemischter heterocyclischer Disulfide des Thiazols mißlang, da kein heterocyclisches Sulfenylchlorid erhalten werden konnte.

Zu Vergleichszwecken wurden die Disulfide der in Tab. 1 aufgeführten Thiole hergestellt. Darunter befanden sich die in Tab. 10 aufgeführten, bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen.

Tabelle 10

| Substanz | Fp. |
|-----------------------------------------|----------|
| Bis-(4-p-chlorphenylthiazyl-2)-disulfid | 155° |
| Bis-(4-p-bromphenylthiazyl-2)-disulfid | 186–187° |
| Bis-(4-o-chlorphenylthiazyl-2)-disulfid | 157–158° |
| Bis-(4-m-chlorphenylthiazyl-2)-disulfid | 101–102° |
| Bis-(4-m-nitrophenylthiazyl-2)-disulfid | 75–80° |
| Bis-(2'-thienylthiazyl-2)-disulfid | 141–142° |

Derivate des Imidazols

Da Substanzen mit der Atomgruppierung $\text{HS}-\text{C}=\overset{\text{N}}{\text{N}}$, wie bekannt, leicht entschweifelt werden, ist die Bildung von Disulfiden ausgehend von 2-Mercaptoimidazolen relativ schwierig. Unsymmetrische Disulfide des Imidazols wurden in der Literatur bisher noch nicht erwähnt.

Bei den angestellten Versuchen, die genau wie bei den Thiazolkörpern durchgeführt wurden, gelangten folgende Imidazole zum Einsatz:

1, 4, 5-Triphenyl-2-mercaptoimidazol

1-Phenyl-2-mercapto-4, 5-imidazoldicarbonsäurediäthylester

1-Methyl-2-mercapto-4, 5-imidazoldicarbonsäuredimethylester

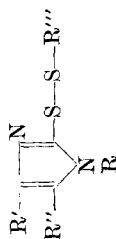
Hierbei entstand eine geringe Anzahl unsymmetrischer Disulfide (Tab. 11), die jedoch nicht immer analysenrein zu erhalten waren.

Versuche zur Darstellung von Disulfiden ausgehend von 5-Mercaptoimidazolen scheiterten.

Die Darstellung der für die Syntheseveruche benötigten Sulfenylchloride erfolgte nach der Methode von KHARASCH⁹⁾ aus Thiophenolen bzw. deren Disulfiden und Sulfurylchlorid unter Verwendung von Pyridin als Katalysator. Der Anwendungsbereich dieses Verfahrens konnte durch einige Modifikationen erweitert werden (Tab. 12). Bei Versuchen, aus 2-Mercapto-4-phenylthiazol, mittels dieser Methode das entsprechende Sulfenylchlorid zu gewinnen, entstand das Bis-(4-phenyl-5-chlorthiazyl-2)-disulfid.

⁹⁾ N. KHARASCH, USA-Pat. 2929820; Chem. Abstr. 54, 15318 (1960).

Tabelle 11



| R | R' | R'' | R''' | Meth. | Fp. | % Ausbeute | Analyse |
|--------|--------------|--------------|---------------|-------|---------|------------|----------------------------------------------------------------|
| Phenyl | Carbäthoxy | Carbäthoxy | 2-Nitrophenyl | A | 114–116 | 32 | ber.: C 53,30; H 4,05; N 8,90 gef.: C 53,30; H 4,06; N 8,61 |
| Methyl | Carbomethoxy | Carbomethoxy | 2-Nitrophenyl | B | 104–105 | 76*) | ber.: N 10,95 gef.: N 10,32 |
| Phenyl | Phenyl | Phenyl | 2-Nitrophenyl | B | 185–187 | 36 | ber.: S 10,35 gef.: S 14,0 |

*) Die Substanz ist lichtempfindlich.

Tabelle 12

| Sulfenylchlorid | % Ausbeute |
|-------------------------------|------------|
| Phenylsulfenylchlorid | 89 |
| 2-Chlorphenylsulfenylchlorid | 60 |
| 3-Chlorphenylsulfenylchlorid | 69 |
| 4-Chlorphenylsulfenylchlorid | 86*) |
| | 83 |
| 4-Methylphenylsulfenylchlorid | 83 |

*) Darstellung erfolgte aus dem Disulfid.

Experimenteller Teil¹⁰⁾

Darstellung der unsymmetrischen Disulfide

Methode A

Das Sulfenylchlorid wurde in heißem, trockenem Eisessig gelöst. Zu der, nötigenfalls durch Filtrieren gereinigten, klaren Lösung, wurde eine äquimolare Lösung des Thiols im gleichen Lösungsmittel zugegeben. Anschließend wurde das Lösungsgemisch auf 100° erwärmt und abgekühlt, wonach das Disulfid entweder aus dem Reaktionsgemisch auskristallisierte oder durch Entfernen des Eisessigs bei vermindertem Druck isoliert wurde.

Methode B

Zu einer Lösung oder Suspension des Thiols in Methylenechlorid wurde eine Lösung einer äquimolaren Menge des Sulfenylchlorids im gleichen Lösungsmittel zugesetzt. Danach ging das Thiol in der Regel mehr oder weniger rasch in Lösung. Das Gemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und am nächsten Tag ein eventuell aufgetretener Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel verjagt.

Methode C

Die Umsetzung wurde in Äthylendichlorid durchgeführt, wobei das Gemisch eine Stunde am Rückfluß erhitzt wurde. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog Methode B.

¹⁰⁾ Alle angegebenen Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroschmelzpunktgerät nach Boetius bestimmt.

Die angefallenen Disulfide wurden bei allen 3 Methoden aus geeigneten Lösungsmitteln, die von Fall zu Fall zu ermitteln waren, wie Äthanol, Methanol, Aceton, Hexan usw. umkristallisiert. Dabei traten in der Regel größere Substanzverluste auf.

Die Ansätze wurden alle in der Größenordnung von 0,01 Mol durchgeführt.

Chromatographie

Eine geringe Menge einer stark verdünnten Lösung eines unsymmetrischen Disulfids in Äthylendichlorid wurde auf eine mit Silikagel G (Firma Merck) für Dünnschichtchromatographie nach STAHL beschichtete, 5×20 cm große ebene Glasplatte auf einen 1 cm vom unteren Rand entfernten Punkt aufgetropft, wobei der Flüssigkeitshof möglichst klein gehalten wurde. Als geeignetes Laufgemisch für die Chromatographie erwies sich ein aus drei Volumenteilen Chloroform und sieben Volumenteilen Hexan bestehendes Gemisch. Die Sichtbarmachung der Flecken erfolgte durch Besprühen mit einer 0,1proz. wäßrig-alkoholischen Fluoresceinlösung mit nachfolgender Einwirkung von Bromdämpfen. Die Disulfide des Thiazols erscheinen danach als scharf umrissene gelbe Flecken auf rötlichem Untergrund. Die Chromatogramme sind haltbar.

Umsetzung von 2-Mercapto-4-phenylthiazol mit Sulfurylchlorid

3,8 g (0,02 Mol) 2-Mercapto-4-phenylthiazol wurden in 200 ml Methylenchlorid gelöst und dazu 0,4 ml Pyridin und 7,5 ml Sulfurylchlorid zugesetzt. Nach eintägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es verblieb ein teils ölig, teils kristalliner Rückstand, der mit Tetrachlorkohlenstoff verrieben wurde. Das abgesaugte Kristallisat, welches als Bis-(4-phenyl-5-chlorthiazyl-2)-disulfid identifiziert werden konnte, besaß nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff einen Schmelzpunkt von 150–151 °C.

Ausbeute: 2,57 g = 56,7% d. Th.

$C_{18}H_{10}Cl_2N_2S_4$ (453,4) ber.: Cl 15,6; gef.: Cl 15,8.

Den Herren Dr. GEPPERT und Dr. SERFAS vom Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Leipzig, danken wir für die Aufnahme und Kommentierung der IR-Spektren. Fr. L. GROHMANN sind wir für ihre technische Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Halle und Magdeburg, Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und Biologisches Institut des VEB Fahlberg-List.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1962.