

Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen. XXVIII¹⁾

Trithione und Isothiazolinthione-(5) durch gemeinsame Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Ketimine

VON ROLAND MAYER und JOACHIM JENTZSCH

Inhaltsübersicht

Ketimine reagieren mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel zu Trithionen oder Isothiazolinthionen-(5). Unter besonderen Bedingungen entsteht dieses neuartige Ringsystem vorrangig. Synthesen des Tetramethylen-trithions und einiger N-substituierter Tetramethylenisothiazolinthione werden beschrieben.

Wie wir zeigen konnten²⁾, reagieren die uns als Folgeprodukte der geminalen Dithiole interessierenden Ketimine des Typs A schon in der Kälte überraschend leicht mit Schwefelkohlenstoff zu Dithiosäuren vom Typ B. In dieser Mitteilung berichten wir am Beispiel I bzw. II über deren Umwandlung zu Heterocyclen. Gibt man zu den Dithiosäuren B in der Kälte elementaren Schwefel, so entstehen unter Abspaltung von Amin Trithione, die sich auch dann bilden, wenn man gleichzeitig Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Ketimine einwirken läßt. Im experimentellen Teil ist als Beispiel die Synthese des Tetramethylen-trithions (III) aus verschiedenen Ketiminen (I) des Cyclohexanons bzw. aus den entsprechenden Dithiosäuren II angegeben.

Dieses Verfahren ist offensichtlich ein Sonderfall der kürzlich von uns aufgefundenen leistungsfähigen Trithionsynthese, bei der Enamine³⁾ oder CH-azide Nitrile⁴⁾ in der Kälte durch gemeinsame Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel zu Trithionen reagieren.

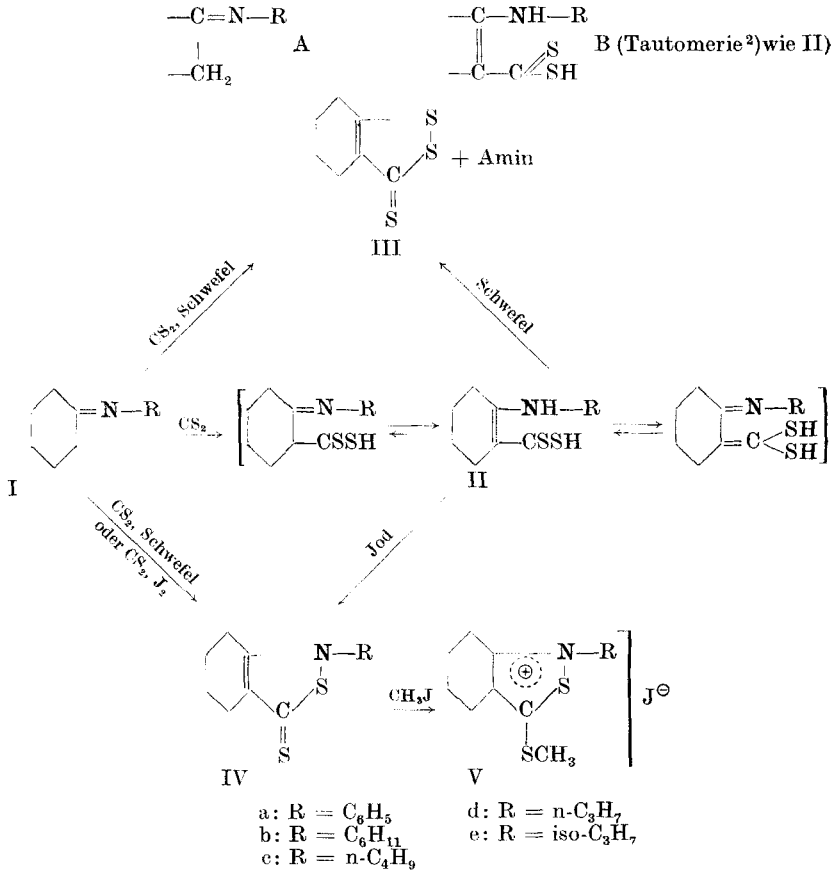
Während aber bei den Enaminen das mutmaßliche Zwischenprodukt der Reaktion noch nicht abgefangen werden konnte, ist dieses bei den Ketiminen die Dithiosäure des Typs B.

1) 27. Mitt.: R. MAYER, J. MORGENSTERN u. J. FABIAN, *Angew. Chem.*, im Druck.

2) R. MAYER u. J. JENTZSCH, *J. prakt. Chem.* **23**, 83 (1964).

3) J. FABIAN, K. GEWALD u. R. MAYER, *Angew. Chem.* **75**, 90 (1963).

4) K. GEWALD, *Z. Chem.* **3**, 26 (1963).



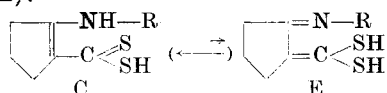
Im Gegensatz zu den fixierten Enaminen, wie Piperidino- oder Morpholino-cyclohexen, die unter Abspaltung des sekundären Amins ausschließlich zu Trithionen reagieren³⁾, bilden sich aber bei den Ketiminen A noch N-haltige Verbindungen, die unter besonderen Bedingungen oder bei einzelnen Ketiminen auch ausschließlich entstehen können.

Es handelt sich dabei um die neuartigen Isothiazolinthione-(5), z. B. IV, die als Dehydrierungsprodukte der Dithiosäuren B aufzufassen und durch das Dehydriermittel Schwefel entstanden sind. Diese Reaktion ist bei den fixierten Enaminen nicht möglich, da ein H-Atom am Aminstickstoff fehlt.

Der Schwefel läßt sich durch andere Dehydriermittel, beispielsweise durch Jod, ersetzen. So erhält man N-n-Butyl-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IV c) in 22proz. Ausbeute bei der gemeinsamen Einwirkung von CS₂ und Jod auf Cyclohexanonbutylimin (Ic), oder N-Isopropyl-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IV e) in 40proz. Ausbeute aus der isolierten Dithiosäure IIe durch Zugabe von Jod in Dimethylformamid als Lösungsmittel.

Die Isothiazolinthione-(5) bilden sich vor allem dann vorrangig, wenn man dem Ketimin A zuerst Schwefel zusetzt, der in der Kälte rasch verbraucht wird, und erst nach einiger Zeit Schwefelkohlenstoff zufügt. Doch ist häufig auch die Struktur des Ketimins von Einfluß. Beispielsweise reagiert das Cyclohexanonanil (Ia) in jedem Falle ausschließlich zu IV a und nicht zu III⁵). Diphenylthioharnstoff ist hier Nebenprodukt. Die gegen Säuren und Basen recht stabilen gelben Isothiazolinthione-(5) werden gegenwärtig von uns intensiv bearbeitet. Sie lösen sich in konz. Chlorwasserstoffsäure und fallen beim Verdünnen wieder aus. Besser als die farblosen HgCl₂-Addukte eignen sich zur Charakterisierung der blaßgelben S-Methyl-sulfoniumjodide (Methojodide) V, die beim Übergießen von IV mit Methyljodid nach einiger Zeit kristallin und nahezu quantitativ ausfallen.

Von besonderer Bedeutung für den Bildungsmechanismus scheint uns zu sein, daß sich die Ketimine des Cyclopentanons unter obigen Bedingungen weder in das Trimethylen-trithion, noch in Trimethylen-isothiazolinthione überführen lassen, obwohl die II entsprechenden Dithiosäuren sehr leicht entstehen²). Das kann nur so zu verstehen sein, daß zwar die 5-Ring-Ketimine wie die 6-Ring-Ketimine mit Schwefelkohlenstoff reagieren und Dithiosäuren bilden, aber beim 5-Ring diese Säure sofort aus der Cyclopentenstruktur, also aus der Enaminform C, ausweicht und eine exocyclische Doppelbindung ausbildet (Typ E):



Wir hatten schon früher in einem anderen Zusammenhang darauf hingewiesen⁶), daß der 5-Ring unterschiedlich zum 6-Ring offensichtlich bevorzugt exocyclische und keine endocyclischen Doppelbindungen formiert. Das Imin E ist aber nicht zu einem Isothiazolinthion dehydrierbar und auch nicht in der Lage, nach der Einwirkung von Schwefel Amin abzuspalten und sich zum Trimethyltrithion zu stabilisieren. Zwingt man das System durch Blockierung des Aminwasserstoffes in die Enaminform C, so ist zwar keine Dehydrierung, aber die Trithionbildung möglich³). Dieser Fall ist beispielsweise beim Morpholinocyclopenten gegeben, das — ebenso wie das 6-Ring-Ketimin I — wieder glatt mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel unter Abspaltung von Amin das Trithion liefert.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmp. sind mit dem Heiztischmikroskop bestimmt und korrigiert. Die Spektren wurden am Gerät CF 4 der Fa. OPTICA, Milano, aufgenommen.

⁵) P. WITTIG, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden 1963.

⁶) R. MAYER, Chem. Ber. 88, 1859 (1955).

Tetramethylentrithion (III)

a) Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Ketimine.

Beispiel: 17,7 g (0,1 Mol) des nach l. c.²⁾ dargestellten Ketimins Ib werden in 30 cm³ Dimethylformamid gelöst und mit 6 cm³ Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach etwa 30 Minuten gibt man zu der Lösung mindestens 3,2 g (0,1 Mol) Schwefel und gießt den Ansatz nach einer weiteren Stunde in 50 cm³ konz. Salzsäure. Das sich abscheidende, nach einiger Zeit erstarrende Öl wird dann in Nitromethan aufgenommen und III aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert. Orangerote Nadeln vom Schmp. 96–98°. Ausbeute 30–40% d. Th., Identifizierung durch Vergleich mit authentischem Material.

b) Durch Umsetzung der Dithiosäuren II mit Schwefel.

Beispiel: 12 g (0,05 Mol) der nach l. c.²⁾ gewonnenen β -Cyclohexylimino-cyclohexandithiocarbonsäure (IIb)⁷⁾ werden in 30 cm³ Dimethylformamid gelöst und mit 3,2 g (0,1 Mol) Schwefel versetzt. Unter heftiger Schwefelwasserstoffentwicklung bildet sich das Trithion III. Zur Aufarbeitung gießt man die Mischung in Wasser und kristallisiert aus Nitromethan um. Eigenschaften und Charakterisierung wie vorstehend. Ausbeute etwa 50% d. Th.

3,4-Tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IV)

a) Durch gemeinsame Einwirkung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff auf Ketimine.

Beispiel: 0,1 Mol des jeweiligen Ketimins (Ia–e)²⁾ löst man in 30 cm³ Dimethylformamid, gibt 3,2 g (0,1 Mol) Schwefel hinzu und versetzt unter Kühlung mit 6–7 cm³ Schwefelkohlenstoff. Nach etwa 1 Stunde fügt man 100 cm³ konz. Salzsäure zu, erwärmt schwach und extrahiert mit 30 cm³ Toluol. Die salzsaure Phase wird dann bis zur Trübung mit etwa 100 cm³ Wasser verdünnt, der sich nach einiger Zeit abscheidende gelbe Niederschlag abgetrennt und aus den bei den Einzelbeispielen angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Die Spektren sind in Äthanol aufgenommen. Angaben im $\mu\mu$ (lg ϵ).

N-Phenyl-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IV a)⁵⁾

Ausbeute 12% d. Th., Schmp. 134°. λ_{\max} 262 (3,86), 377 (4,27).

$C_{13}H_{13}NS_2$ (246,6) ber.: C 63,11; H 5,30; N 5,66; S 25,92;
gef.: C 63,17; H 5,80; N 5,41; S 25,88.

N-Cyclohexyl-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IV b)

Ausbeute 42–50% d. Th., Schmp. 195–196° (aus Nitromethan). λ_{\max} 260 (3,70), 370 (4,25).

$C_{13}H_{19}NS_2$ (253,3) ber.: C 61,64; H 7,56; N 5,53; S 25,27;
gef.: C 61,68; H 7,41; N 5,51; S 25,25.

N-n-Butyl-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IV c)

Ausbeute 15–25% d. Th., Schmp. 74° (aus Methanol). λ_{\max} 260 (3,84), 367 (4,26).

$C_{11}H_{17}NS_2$ (227,2) ber.: C 58,13; H 7,54; N 6,16; S 28,16;
gef.: C 58,30; H 7,68; N 6,09; S 28,27.

⁷⁾ Zur Nomenklatur vgl. l. c.²⁾. Das tautomere Enamin wäre β -Cyclohexylamino-cyclohexendithiocarbonsäure (IIb).

N-n-Propyl-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IV d)

Ausbeute 22–30% d. Th., Schmp. 125–126° (aus Äthanol). λ_{\max} 260 (3,83), 370 (4,28).

$C_{10}H_{15}NS_2$ (213,2) ber.: C 56,32; H 7,09; N 6,57; S 30,01;
gef.: C 57,01; H 7,12; N 6,10; S 30,15.

N-Isopropyl-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IV e)

Ausbeute 25–35% d. Th., Schmp. 167–168° (aus Methanol). λ_{\max} 260 (3,74), 367 (4,63).

$C_{10}H_{15}NS_2$ (213,2) ber.: C 56,32; H 7,09; N 6,57; S 30,01;
gef.: C 56,16; H 7,09; N 6,66; S 30,61.

b) Durch gemeinsame Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Jod auf Ketimine.

Beispiel: 15,3 g (0,1 Mol) des Ketimins I c²) und 30 cm³ Dimethylformamid werden unter Rühren mit 7 cm³ Schwefelkohlenstoff und anschließend mit überschüssiger 50proz. Jodlösung (in Dimethylformamid oder Benzol) versetzt. Aufarbeitung wie unter a).

Ausbeute an N-n-Butyl-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IV e): 22% d. Th. In allen Eigenschaften mit der unter a) beschriebenen Verbindung IV c übereinstimmend.

c) Durch Oxydation der Dithiosäuren II mit Jod.

Beispiel: 17,7 g (0,05 Mol) β -Isopropylimino-cyclohexandithiocarbonsäure (IIe)⁸) werden mit überschüssiger Jodlösung in Dimethylformamid oxydiert. Aufarbeitung wie oben beschrieben. Ausbeute an N-Isopropyl-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IV e): 40% d. Th. In allen Eigenschaften mit dem unter a) beschriebenen Produkt IV e identisch.

Tetramethylen-isothiazolinthion-methojodide (V)

Man löst die jeweiligen Isothiazolinthione IV in überschüssigem Methyljodid und trennt die nach einiger Zeit ausfallenden Kristalle ab. Ausbeute der blaßgelben, sofort analysenrein anfallenden S-Methylsulfoniumjodide (Methojodide) V nahezu quantitativ.

IV a-Methojodid (Va): Schmp. 155–160°.

$C_{14}H_{16}JNS_2$ (289,0) ber.: J 32,60; N 3,60; S 16,47;
gef.: J 33,56; N 3,93; S 16,61.

IV b-Methojodid (Vb): Schmp.: 183–187°.

$C_{14}H_{22}JNS_2$ (395,0) ber.: J 32,11; N 3,54; S 16,19;
gef.: J 31,95; N 3,67; S 16,33.

IV c-Methojodid (Vc): Schmp. 136–139°.

$C_{12}H_{20}JNS_2$ (369,0) ber.: J 34,32; N 3,79; S 17,36;
gef.: J 34,40; N 3,72; S 17,65.

IV d-Methojodid (Vd): Schmp. 144–146°.

$C_{11}H_{18}JNS_2$ (355,0) ber.: J 35,74; N 3,94; S 18,02;
gef.: J 35,65; N 4,03; S 17,84.

⁸) Wie l. c.⁷): β -Isopropylamino-cyclohexendithiocarbonsäure (IIe).

IVe-Methojodid (Ve): Schmp. 185—192°.

$C_{11}H_{18}JNS_2$ (355,0) ber.: J 35,74; N 3,94; S 18,02;
gef.: J 35,60; N 3,93; S 18,32.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1963.