

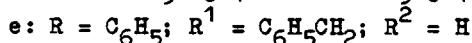
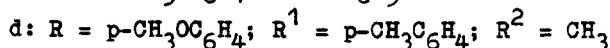
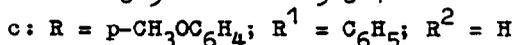
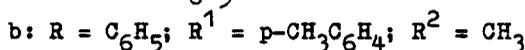
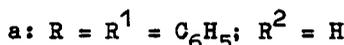
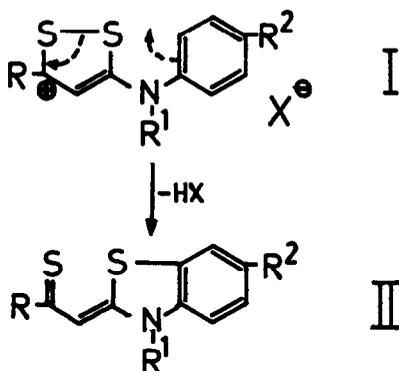
DIE THERMISCHE RINGSPALTUNG VON 3-AMINO-1.2-DITHIOLIUMSALZEN. EINE NEUE
SYNTHESE FÜR VINYLOGE BENZTHIAZOLINTHIONE

B. Bartho, J. Faust und R. Mayer

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, DDR, 8027 Dresden

(Received in Germany 2 June 1975; received in UK for publication 17 June 1975)

3-Amino-1.2-dithioliumsalze der Struktur I a-e¹⁾ lassen sich durch Erhitzen bis zum Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt in die vinylogenen Benzthiazolinthione II a-e umwandeln.

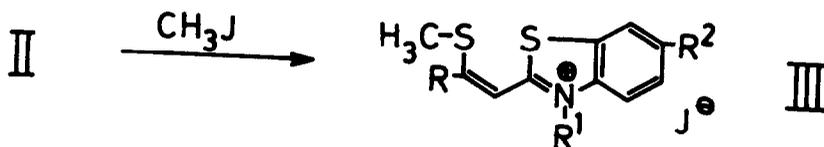


Die Ausbeuten sind stark abhängig von der Art des Substituenten R^1 und des Anions X. Die Chloride geben höhere Ausbeuten und einheitlichere Endprodukte als die Bromide und Jodide. Während die N,N-Diarylamino-1.2-ditholiumchloride Ia und Ib nahezu quantitativ reagieren, setzen sich N-Alkyl-N-arylamino-1.2-ditholiumsalze I ($R^1 = \text{Alkyl}$) nicht oder wie Ie nur in sehr geringer Ausbeute zu II um. Das N-Alkyl-System weicht durch Eliminierung von Alkylhalogenid (R^1-X) aus. Das entstehende 3-Imino-3H-1.2-dithiol-Derivat zersetzt sich bei der Reaktionstemperatur.

Mit der Aufklärung des Mechanismus der Umwandlung von I in II sind wir beschäftigt. Die gestrichelten Pfeile in Formel I geben nur die formale Bildung von II aus I an.

Die hergestellten Thione II a-e reagieren mit Methyljodid leicht zu den 2-Methylmercaptovinyl-benzthiazoliumjodiden III a-e²⁾. Diese Salze sind Vorstufen für Polymethin- und Merocyaninfarbstoffe.

Die von uns gefundene Synthese gestattet insbesondere die Herstellung der bisher nicht oder nur schwer zugänglichen N-arylsubstituierten vinylogenen Benz-



thiazolinthione II und Methylmercaptovinyl-benzthiazoliumsalze III.

Alle bisherigen Synthesen für derartige Verbindungen gehen vom bereits vorgebildeten Benzthiazolheterocyclus aus^{3,4}).

Vinyloge Benzthiazolinthione II: 0,01 Mol des 3-Amino-1,2-dithioliumchlorids I werden im Metallbad langsam bis zur völligen Verflüssigung erhitzt. Sobald die HCl-Entwicklung nachläßt, bricht man die Reaktion ab, läßt die homogene, nun rotbraune Schmelze abkühlen und kristallisiert die II anschließend um.

II	Reaktionstemperatur [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	unkrist. aus:
a	285 - 290	90	283	DMF
b	300 - 310	95	294	DMF
c	200	36	231	Benzol
d	230	45	201	Äthanol
e	150 - 160	5	246	Acetonitril

2-Methylmercaptovinyl-benzthiazoliumjodide III: Man erhitzt 0,01 Mol II mit 2,8 g Methyljodid in 30 ml Benzol 2 Stunden unter Rückfluß. Die Ausbeuten an III sind nahezu quantitativ.

III	Schmp. [°C]	UV/S ⁺ ; λ _{max.} (lg ε)
a	281	.317 (3,79), 401 (4,49)
b	289	274 (3,88), 313 (3,72), 406 (4,31)
c	121	265s (3,75), 351s (3,98), 406 (4,33)
d	152	268s (3,84), 349s (3,99), 411 (4,40)
e	177	266s (3,61), 316 (3,75), 401 (4,33)

+) IIIa in Eisessig; III b-e in Methanol.

Literatur

- 1) Über Synthese und weitere Reaktionen von 3-Amino-1,2-dithioliumsalzen vgl. B.Bartho, J.Faust, R.Pohl und R.Mayer, J.prakt.Chem., im Druck.
- 2) L.G.S.Brooker und G.H.Keyes (Eastman Kodak Co.), Amer.Pat. 2.369.646 (1945); Chem.Abstr. 39, 3745⁵ (1945).
- 3) G.Barnikow, Z.Chem. 6, 109 (1966).
- 4) P.De Smet und W.Mees (Gevaert Photo-Producten N.V.), Brit.Pat. 592.482 (1947); Chem.Abstr. 42, 2444i (1948).