

Synthese und Reaktionen des 4,5-Dichlor-1,2,3-dithiazolium-chlorids

Rolf Appel*, Heinrich Janssen, Mustafa Siray und Falk Knoch

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 19. April 1984

Dischwefeldichlorid reagiert mit Acetonitril über die Stufen Chlor- und Dichloracetonitril zu 4,5-Dichlor-1,2,3-dithiazolium-chlorid (**1**). Das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber protonenaktiven Stoffen wird durch die nucleophile Substitution des Chlors am Kohlenstoff C-5 geprägt. Substrate, die wie H_2O , H_2S , primäre Amine und Sulfonamide über zwei aktive Wasserstoffatome verfügen, reagieren zu den kovalenten 4-Chlor-5H-1,2,3-dithiazol-Derivaten **2**, **3**, **5**. Phenoole werden von **1** in *o*- oder *p*-Stellung elektrophil zu den 4-Chlor-5-(hydroxyphenyl)-1,2,3-dithiazolium-chloriden **9a–d** substituiert. Durch HCl-Eliminierung erhält man aus diesen tief-violette metallisch glänzende Kristalle der betainartigen Neutralmoleküle **10a, b**. Nach Röntgenstrukturanalyse von **10a** liegen die planaren Moleküle in stapelförmiger helicaler Anordnung vor. – Mit Chlor entstehen aus **1** unter Ringöffnung die Verbindungen **14**, **15**, entsprechend wird aus **2** mit Chlor 2-Chlor-2-(chlorothioimino)acetylchlorid (**18**) erhalten.

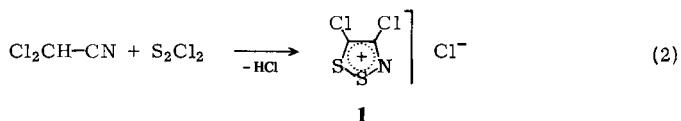
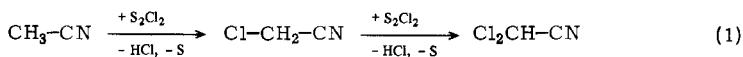
Synthesis and Reactions of 4,5-Dichloro-1,2,3-dithiazolium Chloride

Disulfur dichloride reacts with acetonitrile via chloro- and dichloroacetonitrile to give finally 4,5-dichloro-1,2,3-dithiazolium chloride (**1**). The reactivity of **1** with proton-active compounds is determined by the nucleophilic substitution of the chlorine at carbon atom C-5. Substrates like H_2O , H_2S , primary amines, and sulfonamides, having two active hydrogen atoms, form the covalent 4-Chloro-5H-1,2,3-dithiazole derivatives **2**, **3**, **5**. **1** reacts with phenols in *o*- or *p*-position by an electrophilic attack to form 4-chloro-5-(hydroxyphenyl)-1,2,3-dithiazolium chlorides **9a–d**. HCl elimination from these leads to deep violet, metallic-reflecting crystals of the betaine-like neutral molecules **10a, b**. X-ray analysis shows a planar structure of **10a** and a molecular arrangement of a right and a left helix. Ring cleavage of **1** with chlorine gives compounds **14**, **15**; correspondingly, **2** reacts with chlorine to yield 2-chloro-2-(chlorothioimino)acetyl chloride (**18**).

Lösungen von Dischwefeldichlorid in Acetonitril verfärbten sich nach einigen Tagen unter Chlorwasserstoff-Entwicklung von Strohgelb über Rot nach Tiefgrün. Aus der Lösung lassen sich in mäßiger Ausbeute grüne Kristalle isolieren, die als 4,5-Dichlor-1,2,3-dithiazolium-chlorid (**1**) erkannt wurden.

Wie durch diese Beobachtung angeregte Versuche zeigten, ist die Entstehung von **1** auf eine langsame Chlorierung des Acetonitrils durch Dischwefeldichlorid zurückzuführen, das mit den Chlorierungsprodukten Chlor- und Dichloracetonitril im Verlauf mehrerer Stunden zur Trichlorverbindung **1** abreagiert [Gl. (1) und (2)]. Zur präparativen Gewinnung von **1** geht man besser von handelsüblichem Chloracetonitril aus. **1** kann auf diese Weise in 85% Ausbeute erhalten werden.

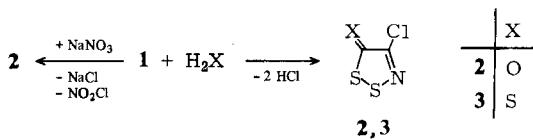
Die Literaturdurchsicht zeigte, daß die Einwirkung von S_2Cl_2 auf Acetonitril schon früher untersucht wurde; in der grünen Substanz $C_2H_2NS_2Cl_3$ wurde jedoch das labile 2,3,4-Trichlor-1,2,3-dithiazol vermutet¹⁾.



1 ist äußerst schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Der salzartige Charakter der Verbindung lässt sich mit dem Mesomeriegewinn beim anionischen Austritt des Chloratoms in Position C-5 erklären. Das chemische Verhalten von **1** wird durch seine ausgeprägte Tendenz bestimmt, mit protonenaktiven Reaktionspartnern unter nucleophiler Substitution am C-5 zu reagieren.

1 zerfließt an feuchter Luft innerhalb weniger Stunden unter Chlorwasserstoff-Entwicklung zu einer braunen Masse, aus der sich durch Sublimation das 4-Chlor-5*H*-1,2,3-dithiazol-5-on (**2**) isolieren lässt. Besser wird die Überleitung von **1** in **2** mit molaren Mengen Natriumnitrat durchgeführt, wobei **2**, Kochsalz und Nitrylchlorid entstehen, von denen sich **2** besonders leicht und in reiner Form abtrennen lässt. Gegen eine weitere Hydrolyse ist **2** stabil. Selbst in kochendem Wasser, in dem **2** sich teilweise löst, kann auch nach Stunden keine Reaktion beobachtet werden.

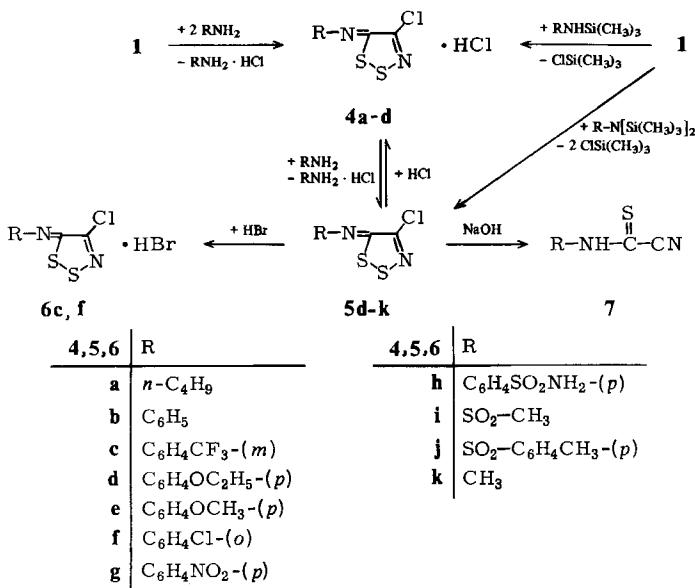
Analog zur Hydrolyse bildet sich mit Schwefelwasserstoff das Thioxo-Derivat **3**, das in einer hellroten und einer dunkelroten Kristallform auftritt.



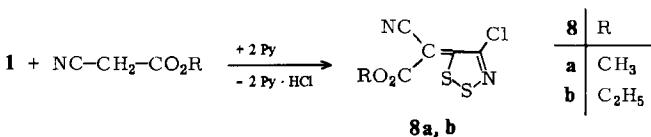
Mit Arylaminen setzt sich **1** zu Arylimino-dithiazolen **5d – h** um. Der freiwerdende Chlorwasserstoff wird mit überschüssigem Arylamin oder Pyridin abgefangen. Bei Verwendung von zwei mol Amin oder einem mol Hilfsbase entstehen die Salze **4b – d**, die von einem weiteren mol Base in die Dithiazolverbindungen **5b – d** übergeführt werden können. Diese lassen sich in Umkehr ihrer Bildung mit Chlorwasserstoff in einem organischen Lösungsmittel wieder als Hydrochloride **4b – d** bzw. mit Bromwasserstoff als Hydrobromide **6c, f** ausfällen. Auf diese Weise können die Verbindungen gegebenenfalls gereinigt werden.

Die neutralen Aminderivate sind luftempfindlich und zeigen in Substanz und in Lösung (Methanol/Aceton) keinerlei Zersetzung, dagegen hydrolysieren die Hydrochloride langsam in wäßrigem Aceton. Auf Zusatz von verdünnter Natronlauge erfolgt rasch Ringabbau zu den entsprechend substituierten *N*-Arylcyanthioformamiden **7²⁾**. Dieser einfache Zugang zu den Arylimino-dithiazolen stellt eine interessante Alternative zu Synthesen dar, die von *N*-Arylcyanthioformamid und Schwefeldichlorid³⁾ ausgehen.

Alkyl-Derivate lassen sich jedoch nicht analog zu den Aryl-Derivaten aus **1** und Alkylamin darstellen. Die Synthese dieser Verbindungen gelingt aber mit den weniger basischen *N*-Alkylsilylaminen. Heptamethyldisilazan⁴⁾ überführt **1** unter zweifacher Trimethylsilylchlorid-Kondensation in die Dithiazolbase **5k**, während *N*-Butyl(trimethylsilyl)amin⁴⁾ zum Hydrochlorid **4a** reagiert. Ferner reagieren auch Sulfonamide mit **1** glatt zu Sulfonylimino-dithiazolen **5i,j**. Einige der vorstehend beschriebenen Dithiazolderivate zeigen antimykotische und sporocide Wirkungen^{3,5)}.

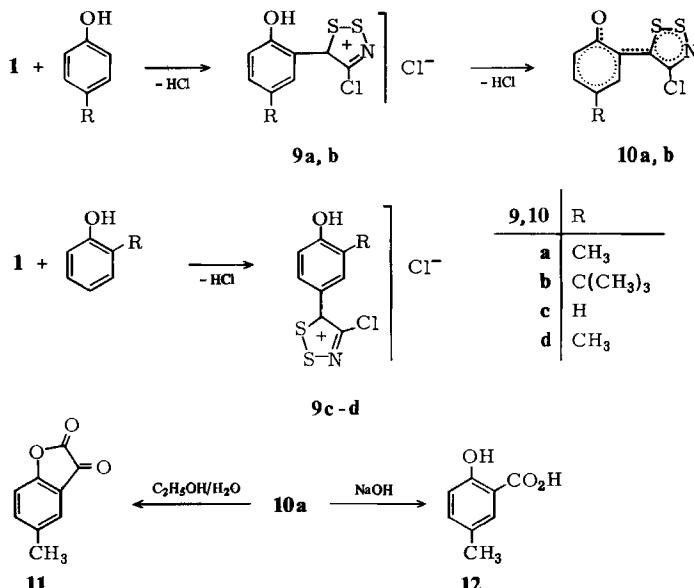


CH-acide Verbindungen liefern mit **1** unter Abspaltung von zwei mol Chlorwasserstoff mittels Pyridin Dithiazolylen-Derivate. So entstehen aus Cyanessigsäure-alkyl estern die Verbindungen **8a,b**. Sie sind intensiv farbig und sublimierbar.



Die Umsetzung mit Phenolen führt überraschenderweise nicht zu den 4-Chlor-5-phenoxy-1,2,3-dithiazolium-chloriden. Aufgrund des ambifunktionellen Charakters der Phenole gegenüber elektrophilen Reagenzien⁶⁾ kommt es durch den starken +M-Effekt der Hydroxygruppe zur Kernsubstitution des Aromaten, sie erfolgt beim *p*-*tert*-Butylphenol und *p*-Cresol ausschließlich in der *ortho*-, mit Phenol und *o*-Cresol dagegen ausschließlich in der *para*-Position, wobei die Salze **9a-d** entstehen. Beim Lösen von **9a,b** in wäßrigem Aceton fallen auf Zusatz von weiterem Wasser die HCl-freien Verbindungen **10a,b** in Form tiefdunkelbraun-violetter Nadeln aus.

Mit der *ortho*-Substitution des Aromaten stimmt überein, daß **10a** beim Kochen in wäßrigem Ethanol 5-Methyl-2,3-benzofurandion (**11**), mit 10proz. Natronlauge 5-Methylsalicylsäure (**12**) liefert⁷⁾.



Die tiefdunkel-violette Farbe der Lösungen von **10a, b** sowie der auffallende metallische Oberflächenglanz der Nadeln deuten auf ein mesomeriefähiges betainartiges Bindungssystem hin, was durch Röntgenstrukturbestimmung von **10a** eine vollkommene Bestätigung fand. Danach ist das Molekül innerhalb experimenteller Fehlergrenzen planar (maximal 10 pm).

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Atomsequenz OSS linear angeordnet ist und der Bindungsabstand O – S mit 216 pm sehr kurz ist. Er liegt so deutlich unter dem van-der-Waals-Abstand, daß eine echte Bindungsbeziehung wahrscheinlich ist. In den vergleichbar strukturierten Dithiofurophthenen sind aufgrund eines SO-Abstandes von 241 pm bereits kovalente Bindungsanteile vermutet worden⁸⁾, was durch HMO-Berechnungen aber nicht bestätigt werden konnte⁹⁾.

Für die Mesomeriefähigkeit des Bindungssystems sprechen auch die, anderen in Tab. 3 aufgeführten Bindungsabstände, die deutlich zwischen den Werten für Einfach- und Doppelbindungsabstände liegen.

Bemerkenswert ist auch die im Stereobild zutage tretende doppelt stapelförmige Anordnung der Moleküle. Dadurch nähern sich die beiden Schwefelatome des Stapels A dem Sauerstoffatom des Stapels B auf eine Entfernung deutlich unter dem van-der-Waals-Abstand. (Im Stereobild durch die gestrichelten Linien verdeutlicht.) Auf diese Weise kommt eine wendeltreppenartige Struktur mit den Molekülscheiben als Treppenstufen zustande, von der im Kristall eine links-, die andere rechtsgängig gefunden wird. Möglicherweise besteht zwischen der stapelförmigen Anordnung der mesomeriefähigen

Systeme und dem auffälligen metallischen Glanz ein Zusammenhang, wie er bei bestimmten Organometallen diskutiert wird.

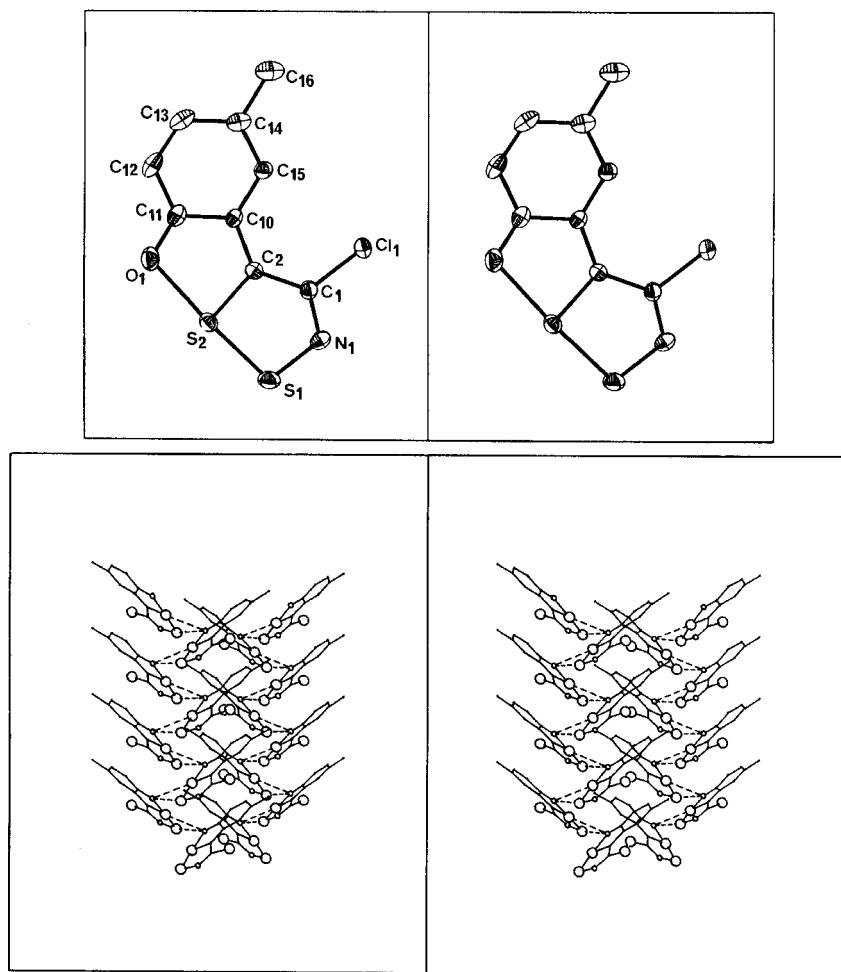
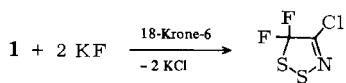


Abb. 1. Molekülstruktur und Stereobilder von **10a**

Die Reaktion von **1** mit überschüssigem Kaliumfluorid unter 18-Krone-6-Phasen-transfer-Katalyse führt zum flüssigen Fluor-Derivat **13**.



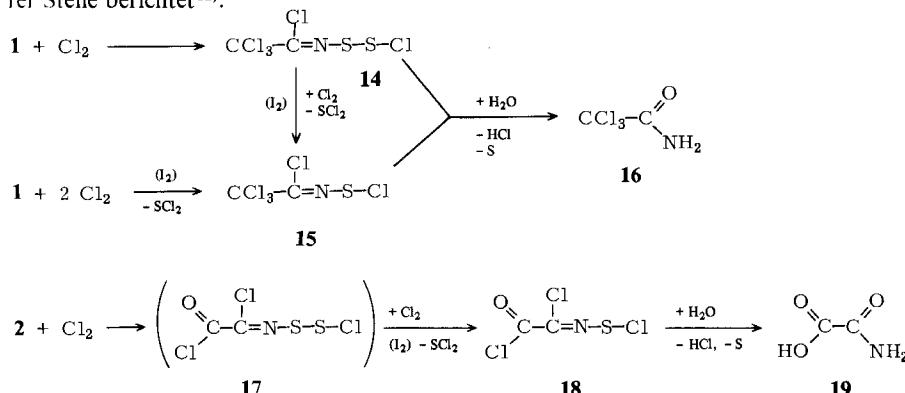
13

Die Reaktionen von **1** und **2** mit Chlor wurden unter verschiedenen Bedingungen studiert. Dabei beobachteten wir in allen Fällen eine Ringöffnung unter Bildung der entsprechenden Sulfenylchloride. So führt die Umsetzung von **1** mit einem mol Chlor bei

Raumtemperatur ausschließlich zu **14**, dessen Konstitution aus den spektroskopischen Daten (¹³C-NMR und MS) sowie aus der Hydrolyse zu Trichloracetamid folgt.

Führt man die obige Reaktion unter Iod-Katalyse durch, so wird ein weiteres mol Chlor an der Chlordithio-Gruppe angelagert, die zur Chlorthio-Gruppe wird. Die Synthese von **15** aus Trichloracetonitril und S_2Cl_2 wurde bereits in der Literatur¹⁰⁾ beschrieben. Ähnliche Ringöffnungsreaktionen wurden bei dem zu **1** strukturisomeren 3,5,5-Trichlor-5*H*-1,2,4-dithiazol beobachtet, bei dem Trichlorisocyanid-dichlorid als Endprodukt erhalten wird¹¹⁾.

Die Umsetzung von **2** mit Chlor bei Raumtemperatur verläuft langsam und unvollständig zu einem Gemisch aus unumgesetztem Edukt, **17** und **18**. Bei dem Versuch, das Reaktionsgemisch destillativ zu trennen, konnte nur **18** rein isoliert werden. **17** ist thermisch labil und geht schon bei geringer Erhitzung oder Chlorüberschuss in stabiles **18** über. Zusatz von Iod und Erhöhung der Reaktionstemperatur überführt die Verbindung **2** quantitativ in **18**. **18** hydrolysiert an feuchter Luft innerhalb von fünf Tagen zu Oxalsäuremonoamid. Über weitere Reaktionen des polyfunktionellen **18** wird an anderer Stelle berichtet.¹²⁾



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Typ 325. – ^1H -NMR-Spektren: Varian EM-360 und Bruker WH-90. – ^{13}C -NMR-Spektren: Varian FT 80 A und Bruker WH-90. – Massenspektren: Kombinierte GC-MS-Einheit der Fa. LKB-Produkter, Bromma/Schweden, Typ 9000 S. Die Ionenquellentemperatur betrug 270 °C, die unterschiedlichen Probentemperaturen und Ionisierungspotentiale werden jeweils vermerkt, Isotopensignale werden nicht angegeben. – Schmelzpunkte: Nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn. – Der verwendete Petrolether siedete im Bereich 35–50 °C.

4,5-Dichlor-1,2,3-dithiazolium-chlorid (1): 302 g (4.0 mol) Chloracetonitril und 2700 g (20 mol) Dischwefeldichlorid werden in 1.5 l Dichlormethan gerührt. Nach ca. 45 min beginnt **1** unter HCl-Entwicklung in gelben, danach sich grünlich färbenden Kristallen auszufallen. Nach 16 h ist die Reaktion beendet. **1** wird mittels einer Umkehrfritte unter Feuchtigkeitsausschluß abgefiltert, mit 700 ml Dichlormethan gewaschen und getrocknet. Ausb. 708.9 g (85%), hellgrüne Kristalle. Schmp. 172 °C (Zers.). – IR (KBr): 1382 m, 1277 s, 1250 w, 1080 w, 910 v, 830 m, 630 v, 603 v.

$522\text{ cm}^{-1}\text{ v.} - \text{MS (120 }^\circ\text{C, 20 eV): } m/e = 207\text{ (0.5\%, M}^+\text{), 172 (76\%, M}^+ - \text{Cl), 111 (51\%, CINS}_2\text{), 93 (42\%, ClCNS), 79 (100\%, CICS), 76 (52\%, CS}_2\text{), 64 (56\%, S}_2\text{).}$

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{NS}_2$ (208.5) Ber. C 11.52 H 0.00 Cl 51.00 N 6.72 S 30.75
Gef. C 11.58 H 0.08 Cl 49.47 N 6.83 S 29.84

4-Chlor-5H-1,2,3-dithiazol-5-on (2): 625 g (3.0 mol) **1** werden mit 255 g (3.0 mol) Natriumnitrat in 1.5 l Dichlormethan unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 16 h ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird vom Kochsalz abfiltriert, eingeengt und i. Ölpumpenvak. destilliert. Kleinere Mengen lassen sich aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisieren bzw. durch Sublimation i. Öl pumpenvak. bei Raumtemp. reinigen. Ausb. 331.8 g (72%). Schmp. 39 °C, Sdp. 98 °C/1 Torr, hellgelbe Kristalle. – IR (CH_2Cl_2): 1679 m, 1653 s, 1608 w, 1500 w, 1112 m, 836 m, 781 w, 655 cm^{-1} w. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 146.7$ (s, C-4), 182.8 (s, C-5). – MS (25 °C, 70 eV): $m/e = 153$ (38%, M^+), 125 (23%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 93 (28%, ClCNS), 64 (100%, S_2).

C_2ClNOS_2 (153.6) Ber. C 15.68 Cl 22.87 N 9.15 O 10.46 S 41.83
Gef. C 15.67 Cl 22.85 N 9.20 O 10.83 S 41.36

4-Chlor-5H-1,2,3-dithiazol-5-thion (3): In eine Mischung von 104 g (0.5 mol) **1** und 1.5 l Acetonitril leitet man unter Rühren Schwefelwasserstoff ein, bis sich die Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt hat. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung von schwerlöslichen Verunreinigungen abgefiltert und mit Wasser versetzt, wobei **3** ausfällt. Es wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Kleinere Mengen lassen sich durch Sublimation i. Öl pumpenvak. bei Raumtemp. weiter reinigen. Ausb. 58.5 g (69%), Schmp. 78 – 79 °C, dunkelrote Kristalle. – IR (KBr): 1455 w, 1262 v, 1179 s, 1060 s, 848 m, 782 m, 632 v, 608 v, 492 v, 432 cm^{-1} v. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 156.6$ (s, C-4), 200.0 (s, C-5). – MS (25 °C, 20 eV): $m/e = 169$ (100%, M^+), 108 (51%, CS_3), 93 (76%, ClCNS), 76 (20%, CS_2), 70 (38%, SCCN), 64 (78%, S_2).

C_2ClINS_3 (169.7) Ber. C 14.16 Cl 20.90 N 8.26 S 56.69
Gef. C 14.14 Cl 20.92 N 8.31 S 56.68

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 5-(Arylimino)-5H-1,2,3-dithiazole (4b – d, 5d – h und 6c, f)

Zu einer Mischung von 104.3 g (0.5 mol) **1** und 1 l Dichlormethan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 0.5 mol Anilinderivat bzw. Sulfonamid in 200 ml Dichlormethan und danach 1 mol Pyridin (oder 1 mol Anilinderivat) in 200 ml Dichlormethan. Man röhrt weitere 8 h und filtriert vom Aminhydrochlorid ab. Die Lösung wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach Einengen lassen sich die Verbindungen **5d – h** aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisieren.

Zur Darstellung der Hydrochloride **4b – d** wird zu einer Mischung von 104.3 g (0.5 mol) **1** und 1 l Dichlormethan 0.5 mol Anilinderivat und 0.5 mol Pyridin, in jeweils 200 ml Dichlormethan gelöst, nacheinander zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 8 h bei Raumtemp. gerührt, abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet.

Leitet man in eine Lösung der Dithiazole **5b – d** in Dichlormethan bei Raumtemp. trockenen Chlorwasserstoff ein, so fallen die Hydrochloride **4b – d** aus. Sie werden abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet. Zur Darstellung der Hydrobromide **6c, f** tropft man molare Mengen Brom zu der Dichlormethan-Lösung von **5c, f**, wobei ein Dithiazol-Brom-Addukt ausfällt. Auf Zusatz von Aceton fallen die Dithiazol-hydrobromide **6c, f** aus. Sie werden abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet.

Analytische Daten s. Tab. 1.

4-Chlor-5-(4-methoxyphenylimino)-5H-1,2,3-dithiazol (5e): IR (KBr): 2970 s, 2840 s, 1610 m, 1578 v, 1560 m, 1505 m, 1452 v, 1438 w, 1310 m, 1300 m, 1253 m, 1230 m, 1190 w, 1180 w, 1130 m, 1115 v, 1023 m, 953 s, 860 m, 830 m, 790 m, 760 w, 675 w, 620 w, 570 m, 550 cm^{-1} w. –

Tab. 1. Analytische Daten von 4a–d, 5d–k und 6c,f

	Verbindung	Ausb. [%] [g]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Cl	N	O	S	Analyse
4a	5-(Butylimino)-4-chlor-1,2,3-di-thiazol-1-hydrochlorid	48 5.9	160	$C_6H_{10}Cl_2N_2S_2$ (245.2)	Ber. Gef.	29.39 30.03	4.11 4.43	28.92 28.93	11.52 11.53	11.42	
4b	4-Chlor-5-(phenylimino)-5H-1,2,3-dithiazol-1-hydrochlorid	74 98.1	168	$C_8H_6Cl_2N_2S_2$ (265.2)	Ber. Gef.	36.23 36.02	2.29 2.35	26.74 26.88	10.45 10.59	24.18 24.25	
4c	4-Chlor-5-[3-(trifluoromethyl)phenylimino]-5H-1,2,3-dithiazol-1-hydrochlorid	85 141.6	148	$C_9H_5Cl_2F_3N_2S_2$ (333.2)	Ber. Gef.	32.44 32.60	1.51 1.62	21.28 21.20	8.40 8.50	19.24 19.00	
4d	4-Chlor-5-(4-ethoxyphenylimino)-5H-1,2,3-dithiazol-1-hydrochlorid	84 129.9	159	$C_{10}H_{10}Cl_2N_2OS_2$ (309.2)	Ber. Gef.	44.03 44.18	3.33 3.33	13.00 12.88	10.27 10.24	5.87 5.87	23.51 23.50
5d	4-Chlor-5-(4-ethoxyphenylimino)-5H-1,2,3-dithiazol	79 107.7	111	$C_{10}H_9ClN_2OS_2$ (272.8)	Ber. Gef.	41.78 41.68	2.73 2.76	13.70 13.64	10.86 10.80	6.18 5.87	24.79 25.25
5e	4-Chlor-5-(4-methoxyphenylimino)-5H-1,2,3-dithiazol	85 110.0	89	$C_9H_7ClN_2OS_2$ (258.8)	Ber. Gef.	36.51 36.56	1.53 1.70	26.53 26.53	10.65 10.63	5.87 5.87	24.37 24.97
5f	4-Chlor-5-(2-chlorophenylimino)-5H-1,2,3-dithiazol	71 93.4	72	$C_8H_6Cl_2N_2S_2$ (263.2)	Ber. Gef.	35.10 35.12	1.47 1.57	12.95 13.06	15.35 15.35	11.69 11.35	23.43 23.55
5g	4-Chlor-5-(4-nitrophenylimino)-5H-1,2,3-dithiazol	76 104.0	160	$C_8H_4ClN_3O_2S_2$ (273.7)	Ber. Gef.	31.22 31.22	1.96 1.96	11.52 11.52	13.65 13.65	10.40 10.40	31.25 31.21
5h	4-Chlor-5-(4-sulfamoylphenylimino)-5H-1,2,3-dithiazol	76 117.0	181	$C_8H_6ClN_3O_2S_3$ (307.8)	Ber. Gef.	31.09 31.09	2.10 2.10	11.65 11.65	13.58 13.58	10.37 10.37	31.21
5i	4-Chlor-5-(methylsulfonylimino)-5H-1,2,3-dithiazol	70 80.7	168	$C_8H_5ClN_2O_2S_3$ (230.6)	Ber. Gef.	15.63 15.98	1.31 1.38	15.38 15.20	12.14 12.10	13.88 13.91	41.65 41.53
5j	4-Chlor-5-(4-methylphenylsulfonylimino)-5H-1,2,3-dithiazol	71 108.9	157	$C_9H_7ClN_2O_2S_3$ (306.8)	Ber. Gef.	35.23 35.18	2.30 2.35	11.55 11.55	9.13 9.16	10.43 10.46	31.35 31.30
5k	4-Chlor-5-(methylimino)-5H-1,2,3-dithiazol	48 8.0	112	$C_8H_5ClN_2S_2$ (166.7)	Ber. Gef.	21.62 22.02	1.28 1.44	21.27 21.08	16.81 16.65	38.48 38.06	
6c	4-Chlor-5-[3-(trifluoromethyl)phenylimino]-5H-1,2,3-dithiazol-1-hydrobromid	86 162.4	177	$C_9H_5BrClF_3N_2S_2$ (377.6)	Ber. Gef.	28.63 28.41	1.33 1.39	19.39 19.17	7.42 7.48	16.98 16.82	
6f	4-Chlor-5-(2-chlorophenylimino)-5H-1,2,3-dithiazol-1-hydrobromid	74 127.3	148	$C_8H_5BrCl_2N_2S_2$ (344.1)							

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 148.5 (s, C-4), 155.5 (s, C-5), 143.0 (s, i-C), 121.9 (s, o-C), 114.8 (s, m-C), 158.4 (s, p-C), 55.5 (s, CH₃O). – MS (80°C, 70 eV): *m/e* = 258 (75%, M⁺), 194 (11%, M⁺ – S₂), 165 (20%, M⁺ – ClCNS), 159 (20%), 150 (31%, C₆H₄ONCS), 133 (100%, C₆H₄ONC), 102 (21%, C₆H₄NC), 90 (16%, C₆H₄N), 76 (12%, CS₂), 64 (48%, S₂).

4-Chlor-5-[3-(trifluormethyl)phenylimino]-5H-1,2,3-dithiazol-hydrobromid (6c): IR (KBr): 3110 m, 2970 s, 2820 s, 2730 s, 2580 m, 2400 v, 1618 v, 1597 v, 1552 s, 1485 s, 1448 s, 1362 w, 1330 s, 1288 s, 1212 m, 1202 s, 1180 s, 1172 s, 1122 s, 1095 m, 1070 m, 1000 v, 940 m, 920 m, 910 m, 886 m, 810 m, 805 m, 760 m, 705 s, 662 m, 642 v, 638 v, 598 v, 520 m, 495 cm⁻¹ s. – MS (70°C, 20 eV): *m/e* = 296 (75%, M⁺ – HBr), 235 (33%, M⁺ – HBr, ClCN), 227 (4%), M⁺ – HBr, CF₃), 197 (6%, CF₃C₆H₄NCCN), 203 (9%, CF₃C₆H₄NCS), 162 (20%), 146 (4%), 64 (100%, S₂).

4-Chlor-5-(methylsulfonylimino)-5H-1,2,3-dithiazol (5i): IR (KBr): 3030 v, 3020 v, 2935 v, 1750 v, 1650 v, 1630 v, 1515 s, 1505 s, 1466 s, 1420 v, 1322 m, 1278 s, 1170 m, 1122 s, 1113 s, 975 m, 818 w, 760 m, 642 m, 568 s, 528 m, 502 m, 490 cm⁻¹ v. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 146.7 (s, C-4), 169.4 (s, C-5), 40.5 (s, CH₃). – MS (100°C, 20 eV): *m/e* = 230 (66%, M⁺), 151 (19%, M⁺ – CH₃SO₂), 131 (13%, CH₃SO₂NCCN), 105 (3%, CH₃SO₂NC), 99 (11%, S₂Cl), 93 (3%, ClCNS), 79 (100%, CH₃SO₂), 64 (60%, S₂).

4-Chlor-5-(methylimino)-5H-1,2,3-dithiazol (5k): Zu einer Mischung von 20.8 g (0.1 mol) **1** und 100 ml Dichlormethan werden unter Rühren bei Raumtemp. 17.5 g (0.1 mol) Heptamethyl-disilazan, gelöst in 50 ml Dichlormethan, getropft. Danach röhrt man weitere 2 h und zieht Lösungsmittel und gebildetes Trimethylsilylchlorid i. Vak. ab. Das anfangs dunkle Produkt wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan/Petrolether gereinigt. Analytische Daten s. Tab. 1. – IR (KBr): 1460 w, 1413 w, 1385 v, 1332 m, 1278 m, 1166 w, 1112 w, 832 w, 814 w, 618 v, 472 cm⁻¹ m. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 149.2 (s, C-4), 176.8 (s, C-5), 36.6 (s, CH₃). – MS (50°C, 20 eV): *m/e* = 166 (100%, M⁺), 137 (23%, M⁺ – CH₃N), 93 (21%, ClCNS), 64 (38%, S₂).

5-(Butylimino)-4-chlor-5H-1,2,3-dithiazol-hydrochlorid (4a): Zu einer Suspension von 10.4 g (0.05 mol) **1** in 200 ml Dichlormethan werden unter Rühren über 6 h bei Raumtemp. 7.25 g (0.05 mol) N-Butyl(trimethylsilyl)amin, gelöst in 100 ml Dichlormethan, getropft. Danach wird von Verunreinigungen abgefiltert und die Lösung eingeeengt. Auf Zusatz von Petrolether fällt **4a** aus. Analytische Daten s. Tab. 1.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der (4-Chlor-5H-1,2,3-dithiazol-5-yliden)cyanessigsäure-alkylester (**8a, b**)*

Zu einer Suspension von 62.5 g (0.3 mol) **1** in 500 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren 0.3 mol Cyanessigsäure-alkylester. Anschließend tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 4 h 0.6 mol Pyridin in 300 ml Dichlormethan zu und röhrt noch 1 h. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit wenig Aceton gewaschen. Die Verbindungen werden durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Wasser gereinigt. Kleinere Mengen lassen sich i. Hochvak. bei 160°C sublimieren.

(4-Chlor-5H-1,2,3-dithiazol-5-yliden)cyanessigsäure-methylester (8a): Ausb. 47.9 g (68%), Schmp. 229°C (Zers.).

C ₆ H ₃ ClN ₂ O ₂ S ₂ (234.7)	Ber. C 30.71 H 1.29 Cl 15.11 N 11.94 O 13.63 S 27.32
	Gef. C 30.51 H 1.32 Cl 15.01 N 11.91 O 14.04 S 27.26

(4-Chlor-5H-1,2,3-dithiazol-5-yliden)cyanessigsäure-ethylester (8b): Ausb. 56.7 g (76%), Schmp. 204°C. – IR (KBr): 2980 v, 2210 s, 1655 s, 1530 v, 1470 m, 1460 m, 1450 m, 1390 m, 1320 m, 1270 m, 1110 m, 1090 w, 1015 m, 940 v, 875 m, 850 w, 835 m, 790 v, 765 m, 760 v, 655 v,

550 m, 525 v, 500 cm^{-1} m. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 142.8$ (s, C-4), 164.1 (s, C-5), 87.4 (s, NC – C =), 113.9 (s, CN), 167.1 (s, C = O), 62.7 (s, CH_2), 14.0 (s, CH_3). – MS (110 °C, 20 eV): $m/e = 248$ (43%, M^+), 213 (22%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 203 (6%), $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$, 184 (100%, $\text{M}^+ - \text{ClC}_2\text{H}_5$), 177 (12%, $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5\text{CN}$), 114 (6%, C_3NS_2).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (248.7) Ber. C 33.80 H 2.03 Cl 14.25 N 11.26 O 12.87 S 25.78
Gef. C 33.77 H 1.99 Cl 14.24 N 11.17 O 13.00 S 25.43

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 5-(Hydroxyaryl)dithiazole **9a – d** und **10a, b**

Zu einer Suspension von 104 g (0.5 mol) **1** in 500 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren und Eiskühlung 0.5 mol Phenolderivat. Nach 2 h lässt man auf Raumtemp. erwärmen und röhrt weitere 6 h. **9c, d** werden zusätzlich 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Produkt abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet. Zur Darstellung von **10a, b** löst man **9a, b** in wäßrigem Aceton. Auf Zusatz von weiterem Wasser fallen die Chlorwasserstoff-freien Verbindungen **10a, b** aus. Analytische Daten s. Tab. 2.

2-(4-Chlor-1,2,3-dithiazol-5-ylio)-(4-methylphenolat) (10a): IR (KBr): 2910 v, 1610 v, 1530 s, 1493 s, 1409 v, 1360 s, 1340 w, 1300 w, 1275 s, 1197 m, 1150 s, 1120 s, 1025 w, 970 w, 875 s, 860 s, 830 s, 820 s, 773 m, 665 cm^{-1} v. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 157.5$ (s, CS), 147.6 (s, CN), 171.9, 140.8, 137.1, 126.6, 120.6, 118.7 (Aromat). – MS (120 °C, 20 eV): $m/e = 243$ (56%, M^+), 208 (100%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$).

Röntgenstrukturanalyse von **10a***

10a kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 1597.1(4)$ pm, $b = 1322.9(3)$ pm, $c = 467.6(1)$ pm. Das Zellvolumen beträgt $987.9(4) \cdot 10^6$ pm³ mit $Z = 4$, $d_r = 1.64$ g/cm³ ($\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}_2$, MG = 243.7), Kristallabmessungen $0.5 \times 0.02 \times 0.02$ mm³.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich $3^\circ < 2\Theta < 54^\circ$ 1679 unabhängige Reflexe vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt, ω -Scan mit 2.0 bis 29.3°/min, Reflexbreite 1.2°). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 1477 Strukturfaktoren mit $F > 4\sigma(F)$ zur Lösung der Struktur verwendet. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Lagen der Phenyl-Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe wurden für einen idealen Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom herumgedreht. Der R -Wert konvergierte bei Verfeinerung von 130 Parametern gegen 0.034 ($R_w = 0.028$, $w = 1/\sigma^2$). Es wurden Streufaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

4-Chlor-5,5-difluor-5H-1,2,3-dithiazol (13): Eine Suspension von 104.3 g (0.5 mol) **1** und 58.5 g (1.5 mol) Kaliumfluorid in 500 ml Acetonitril wird unter Zusatz von 1.0 g 18-Krone-6 24 h unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. gerührt. Danach wird mittels einer Umkehrfritte abfiltriert, das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. bei 0 °C abgezogen und **13** fraktionierend destilliert. Ausb. 62.3 g (71%), Sdp. 36 °C/15 Torr, gelborange Flüssigkeit. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3): $\delta = -48.3$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 139.5$ (t, $J = 283$ Hz; CF_2), 138.7 (t, $J = 33.3$ Hz, CCl). – MS (25 °C, 70 eV): $m/e = 175$ (28%, M^+), 140 (5%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 114 (10%, CF_2S_2), 93 (19%, ClCNS), 89 (9%, FC_2NS), 82 (8%, CF_2S), 76 (19%, CFCN), 64 (100%, S_2), 50 (6%, CF_2), 46 (5%, SN), 32 (41%, S), 31 (10%, CF).

$\text{C}_2\text{ClF}_2\text{NS}_2$ (175.5) Ber. C 13.68 Cl 20.19 F 21.63 S 36.52
Gef. C 13.87 Cl 20.24 F 21.20 S 35.94

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50797, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

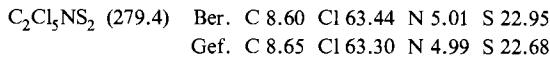
Tab. 2. Analytische Daten von **9a–d** und **10a,b**

	Verbindung	Ausb. [%] [g]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Cl	N	O	S
9 a	4-Chlor-5-(2-hydroxy-5-methyl-phenyl)-1,2,3-dithiazolium-chlorid	94	180	C ₉ H ₁₂ Cl ₂ NO ₂ (280.1)						
9 b	5-(5- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxyphenyl)-4-chlor-1,2,3-dithiazolium-chlorid	92	150	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₂ NO ₂ (322.3)						
9 c	4-Chlor-5-(4-hydroxyphenyl)-1,2,3-dithiazolium-chlorid	148.2		C ₈ H ₁₂ Cl ₂ NO ₂ (265.9)	Ber.	36.10	1.89	26.64	5.26	
9 d	4-Chlor-5-(4-hydroxy-3-methyl-phenyl)-1,2,3-dithiazolium-chlorid	94	120	C ₉ H ₁₂ Cl ₂ NO ₂ (280.1)	Gef.	35.84	1.92	26.43	4.86	
10 a	2-(4-Chlor-1,2,3-dithiazol-5-ylo)-4(methylphenolat)	89	204	C ₉ H ₁₂ Cl ₂ NO ₂ (243.7)	Ber.	38.58	2.52	25.31	5.00	5.71
10 b	2-(4-Chlor-1,2,3-dithiazol-5-ylo)-4(<i>tert</i> -butylphenolat)	124.7		C ₉ H ₁₂ Cl ₂ NO ₂ (285.8)	Gef.	38.60	2.56	25.21	5.11	5.11
10 a	2-(4-Chlor-1,2,3-dithiazol-5-ylo)-4(methylphenolat)	91	180	C ₉ H ₁₂ Cl ₂ NO ₂ (243.7)	Ber.	44.35	2.48	14.55	5.75	6.56
10 b	2-(4-Chlor-1,2,3-dithiazol-5-ylo)-4(<i>tert</i> -butylphenolat)	110.9		C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ NO ₂ (307.8)	Gef.	44.16	2.55	14.60	5.70	6.66
10 a	2-(4-Chlor-1,2,3-dithiazol-5-ylo)-4(<i>tert</i> -butylphenolat)	92	149	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ NO ₂ (307.8)	Ber.	50.43	4.23	12.40	4.91	5.60
10 b	2-(4-Chlor-1,2,3-dithiazol-5-ylo)-4(<i>tert</i> -butylphenolat)	131.5		C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ NO ₂ (307.8)	Gef.	50.50	4.28	12.30	5.02	5.67

Tab. 3. Atomparameter, U_{eq} -Werte, signifikante Bindungslängen (Å) und Winkel (°) der Verbindung **10 a**. Die U_{eq} -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors
 $\frac{1}{2\pi^2}(h^2a^2U_{11} + k^2b^2U_{22} + \dots + 2hkab^*U_{12})$

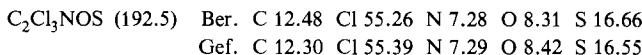
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Bindungslängen	Bindungswinkel		
C(1)	78.8 (1)	2507 (1)	7455 (5)	62 (1)* C(1)-C(1)	1.716 (3)	C(1)-C(1)-N (1)	115.3 (2)	
C(1)	7129 (2)	1627 (2)	8304 (10)	28 (1)* C(1)-C(2)	1.448 (4)	N (1)-C (1)	122.5 (2)	
N (1)	939 (2)	10035 (8)	48 (1)* S (1)-S (2)	2.105 (2)	N (1)-S (1)	-S (2)	98.2 (1)	
S (1)	6658 (1)	86 (1)	10827 (5)	51 (1)* S (2)-O (1)	2.159 (3)	S (1)-S (2)	O (1)	175.5 (1)
S (2)	5663 (1)	681 (1)	8373 (5)	41 (1)* O (1)-C (15)-C (16)	1.274 (4)	C (1)-C (2)	-S (2)	112.0 (2)
C (2)	6294 (2)	1657 (2)	7095 (8)	32 (1)* C (15)-C (10)	1.419 (4)	S (2)-C (2)	-C (10)	117.8 (2)
O (1)	4717 (1)	1388 (2)	5772 (7)	51 (1)* C (14)-C (16)	1.510 (5)	O (1)-C (11)	-C (12)	123.1 (3)
C (15)	6330 (2)	3149 (2)	3646 (8)	38 (1)* C (12)-C (11)	1.419 (5)	C (12)-C (11)	-C (11)	113.2 (3)
C (14)	5912 (2)	3735 (2)	1772 (8)	45 (1)* C (11)-N (1)	1.290 (5)	C (11)-C (1)	-C (2)	122.2 (3)
C (13)	5057 (2)	2522 (2)	1196 (9)	56 (1)* N (1)-S (1)	1.631 (3)	C (11)-S (1)	-N (1)	115.2 (2)
C (12)	4652 (2)	2754 (2)	2504 (9)	55 (1)* S (2)-C (2)	1.739 (3)	S (1)-S (2)	-C (2)	91.9 (1)
C (11)	5070 (2)	2128 (2)	4512 (9)	40 (1)* C (10)-C (11)	1.413 (4)	C (10)-S (2)	-O (1)	83.6 (1)
C (10)	5939 (2)	2332 (2)	5090 (8)	32 (1)* C (15)-C (14)	1.347 (5)	C (11)-C (2)	-C (10)	130.2 (3)
C (16)	6329 (2)	4605 (3)	238 (9)	64 (1)* C (14)-C (13)	1.420 (5)	S (2)-O (1)	-C (11)	106.4 (2)
				C (13)-C (12)	1.352 (5)	O (1)-C (11)	-C (10)	118.9 (3)
				C (11)-C (10)	1.439 (4)	C (12)-C (15)	-C (15)	128.3 (2)

2,2,2-Trichlor-N-(chlordithio)acetimidoyl-chlorid (14): In eine Suspension von 104.3 g (0.5 mol) **1** in 300 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. unter Rühren 35.5 g (0.5 mol) Chlor eingeleitet. Danach hat sich **1** vollständig aufgelöst. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und **14** fraktionierend destilliert. Ausb. 100.6 g (72%), Sdp. 92 °C/1 Torr, gelbe Flüssigkeit. – IR (Film): 1589 s, 1290 m, 1098 s, 1070 s, 898 m, 790 s, 755 s, 712 s, 550 s, 512 s, 460 cm⁻¹ s. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 134.3 (s, C-1), 93.7 (s, C-2). – MS (25 °C, 70 eV): *m/e* = 277 (9%), M⁺, 242 (10%, M⁺ – Cl), 210 (81%, M⁺ – SCI), 172 (46%, M⁺ – Cl₃), 149 (38%, CCl₃S), 117 (38%, CCl₃), 99 (38%, S₂Cl), 93 (34%, ClCNS), 79 (100%, ClSC), 70 (78%, C₂NS), 67 (62%, SCI).



2,2,2-Trichlor-N-(chlorthio)acetimidoyl-chlorid (15): In eine Suspension von 104.3 g (0.5 mol) **1** in 300 ml Dichlormethan, welche mit katalytischen Mengen Iod versetzt wurde, leitet man 71 g (1.0 mol) Chlor ein und röhrt bei Raumtemp. weitere 4 h. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und **15** fraktionierend destilliert. Ausb. 97.7 g (79%), Sdp. 104 °C/10 Torr (Lit.⁹ 106 – 107 °C/11 Torr). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 134.6 (s, C-1), 92.6 (s, C-2). – MS (25 °C, 20 eV): *m/e* = 245 (60%, M⁺), 128 (100%, M⁺ – CCl₃), 93 (15%, ClCNS).

2-Chlor-2-(chlorthioimino)acetylchlorid (18): In einem 2-l-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler, der auf –70 °C gekühlt ist, werden 459 g (3.0 mol) **2** und 1.0 g Iod in 1 l Dichlormethan gelöst. Bei Raumtemp. leitet man in diese Lösung 426 g (6.0 mol) Chlor ein. Anschließend wird noch 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendet Reaktion werden Schwefeldichlorid sowie das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 519.6 g (90%), Sdp. 70 °C/1 Torr, gelbe Flüssigkeit. – IR (Film): 3480 v, 1755 s, 1570 v, 1530 v, 1110 s, 980 s, 930 v, 860 s, 610 v, 540 s, 455 cm⁻¹ s. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 129.8 (s, C-1), 158.8 (s, C-2). – MS (25 °C, 70 eV): *m/e* = 191 (32%, M⁺), 163 (17%, M⁺ – CO), 156 (17%, M⁺ – Cl), 128 (100%, M⁺ – COCl), 93 (34%, ClCNS), 67 (67%, SCI), 35 (24%, S).



¹⁾ U. Wannagat und G. Schindler, Angew. Chem. **69**, 784 (1957).

²⁾ A. Reißert und K. Brüggemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 981 (1924).

³⁾ Chevron Research Co. (Erf. J. E. Moore), US-Pat. 4059590 (22. Nov. 1977) [Chem. Abstr. **88**, 50874a (1978)].

⁴⁾ R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Am. Chem. Soc. **68**, 241 (1946).

⁵⁾ Bayer AG (Erf. R. Appel, J. Haller, M. Plempel und H. Janssen), Patentanmeldung P 2848221.5-Le A 19170.

⁶⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/1c, S. 993 bis 1115, Thieme, Stuttgart 1976.

⁷⁾ K. Fries, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 234 (1909).

⁸⁾ M. Mammì, R. Bardi, G. Traverso und S. Bezzù, Nature (London) **192**, 1282 (1961).

⁹⁾ M. Curcumelli-Rodostamo und W. A. Harrison, Can. J. Chem. **48**, 2632 (1970).

¹⁰⁾ J. Gevers und W. P. Trompen, Tetrahedron Lett. **1974**, 1687.

¹¹⁾ G. Dahms, A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **104**, 2732 (1971).

¹²⁾ R. Appel und M. Siray, in Vorbereitung.