

3. Sorgt man nach dem Zerfall des ^{105}Ru für einen möglichst guten Kontakt mit Luftsauerstoff, so erfolgt Oxydation. Das Ausbleiben einer Oxydation von $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im festen $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dürfte einerseits auf eine sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeit und Konzentration von Sauerstoff in festem $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, andererseits ebenso auf die geringe Konzentration der $^{105}\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Moleküle im Ruthenocen-Kristall zurückzuführen sein. Die langsame Oxydation des $^{105}\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Benzol-Lösung ließe sich erklären, wenn man für den Oxydationsvorgang eine Reaktion höherer als 1. Ordnung in der $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Konzentration annimmt. Auf Grund unserer geringen Konzentration wäre dann für wägbare Mengen $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ eine sehr große Oxydationsgeschwindigkeit zu erwarten. Da jedoch die Konzentrationsabhängigkeit des Oxydationsvorganges nicht bekannt ist, können über die Oxydationsgeschwindigkeit wägbarer Mengen $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ keine Angaben gemacht werden.

Die Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln des BUNDESMINISTERIUMS FÜR ATOMKERNENERGIE UND WASSERWIRTSCHAFT ausgeführt. Wir danken dem Bundesministerium dafür sowie für ein Stipendium an den einen von uns. Ebenso danken wir Herrn Professor Dr. H. MAIER-LEIBNIZ und Herrn Professor Dr. H. J. BORN für die Förderung dieser Arbeit und den Herren Professor Dr. POLLERMANN, Dr. MISENTA und den Operateuren des FRM für die durchgeführten Bestrahlungen.

HANS-JOACHIM TEUBER und HEINZ WAIDER

Zur Kenntnis der aus *o*-Amino-thiophenol und Ketonen erhältlichen Benzthiazoline¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.
(Eingegangen am 16. Juli 1958)

Durch Kondensation von *o*-Amino-thiophenol mit Ketonen werden in 2-Stellung disubstituierte Benzthiazoline erhalten. Mit cyclischen Ketonen entstehen Spiro-Verbindungen. Die Absorptionsspektren werden diskutiert.

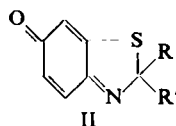
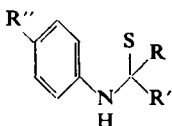
Die Annahme, daß *o*-Amino-thiophenol nur mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen kondensiert werden könne²⁾, wurde von H. P. LANKELMA und P. X. SHARNOFF³⁾ widerlegt, die die Bildung von in 2-Stellung doppelt alkylierten Benzthiazolinen mit Ketonen wahrscheinlich machen konnten. Die Autoren geben jedoch an, daß die Kondensationsprodukte aus 5-Chlor-*o*-amino-thiophenol mit cyclischen Ketonen entgegen aller Erwartung tief farbig (z. B. blau) seien. Wie wir fanden, sind die betreffenden Stoffe farblos.

¹⁾ Vgl. H.-J. TEUBER, Angew. Chem. **70**, 607 [1958].

²⁾ M. T. BOGERT und A. STULL, J. Amer. chem. Soc. **47**, 3078 [1925]; H. P. LANKELMA und P. X. SHARNOFF, ebenda **53**, 2654 [1931]; vgl. auch J. M. SPRAGUE und A. H. LAND in Heterocyclic Compounds (R. C. ELDERFIELD) Bd. 5, S. 677, John Wiley & Sons, New York 1957.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **54**, 379 [1932].

Wir haben unsubstituiertes *o*-Amino-thiophenol und dessen 5-Methylderivat mit Aceton, Methyläthylketon sowie mit Cyclopentanon, Cyclohexanon und Cycloheptanon unter Luftausschluß umgesetzt und die in 2-Stellung disubstituierten bzw. spiranoiden Benzthiazoline I, a–g, erhalten.

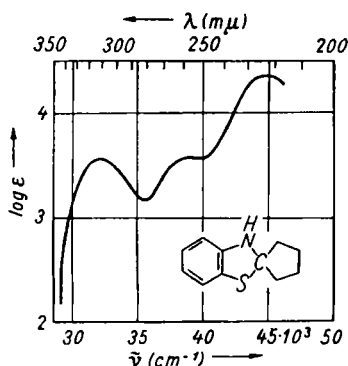


- Ia: R = R' = CH₃, R'' = H Ib: R = CH₃, R' = C₂H₅, R'' = H
 Ic: R + R' = [CH₂]₄, R'' = H Id: R + R' = [CH₂]₅, R'' = H
 Ie: R + R' = [CH₂]₆, R'' = H If: R = R' = R'' = CH₃
 Ig: R + R' = [CH₂]₅, R'' = CH₃

Alle Verbindungen I sind in verdünnten Säuren löslich und zum Unterschied von den in 2-Stellung monosubstituierten Benzthiazolinen kaum autoxydabel. Sie sind fest (ausgenommen Ib), während die entsprechenden Dihydroindole⁴⁾, denen sie ähneln, flüssig sind.

Daß die Verbindungen I, a–g, ein und derselben Stoffklasse angehören, geht aus den Absorptionsspektren (Abbild.) sowie daraus hervor, daß im Falle von I, a–e, mit Kalium-nitrosodisulfonat regelmäßig die entsprechenden, gelben Chinonimine (II)⁵⁾ gebildet werden.

Die Absorptionsspektren sind durch drei Banden bei 225, 255 und 312 m μ gekennzeichnet. Die Spektren sowohl der spiranoiden Verbindungen I, c–e, als auch der offenkettigen (I, a–b) sind annähernd identisch; die Spektren von If und Ig weichen nur geringfügig ab. Die beiden kürzerwelligen Banden sind dieselben wie bei in 2-Stellung monoalkylierten Benzthiazolen⁶⁾. Das langwellige Maximum (312 m μ) unterscheidet sich von der analogen Bande der Benzthiazole (285 m μ) durch die Rotverschiebung, die höhere Extinktion und das Fehlen einer Feinstruktur; die Abweichungen entsprechen den beim Übergang vom Benzol zum *N*-Methyl-anilin beobachteten. Die Spektren ähneln insbesondere den Spektren der Dihydroindole, jedoch sind die mittlere und langwellige Bande infolge der Anwesenheit des Schwefelatoms bathochrom verlagert.



Absorptionsspektrum von
2-Tetramethylen-benzthiazolin (Ic)
in Methanol;
vgl. auch den Versuchsteil

Herrn Dr. M. SCHUBERT, Cassella Farbwerke Mainkur, danken wir verbindlichst für die Überlassung von Thiophenolen.

⁴⁾ B. WITKOP, J. Amer. chem. Soc. **72**, 614 [1950]. — Die Schmelzpunkte der Benzthiazoline liegen bei etwa 50°. Nur die Pentamethylenderivate Id und Ig schmelzen höher (115° bzw. 89°).

⁵⁾ Vgl. eine besondere Mitteilung.

⁶⁾ A. CERNIANI und R. PASSERINI, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2261.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

2,2-Dimethyl-benzthiazolin (Ia): Die Lösung von 12.5 g *o*-Amino-thiophenol in 30 ccm Methanol wurde mit 7–8 ccm *Aceton* 5–6 Stdn. gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein stechend riechendes, braunes Öl zurück, das über Nacht im Eisschrank in farblosen Nadeln kristallisierte (15 g, 91 % d. Th.). Schmp. 46.5° (aus Petroläther). Zur Analyse wurde bei 25°/20 Torr getrocknet.

$C_9H_{11}NS$ (165.3) Ber. C 65.50 H 6.71 N 8.48 Gef. C 65.85 H 6.72 N 8.51

2,2-Dimethyl-benzthiazolin ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, mäßig in Petroläther, unlöslich in Wasser. Verd. Säuren lösen sofort.

UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 224 (4.37), 256 (3.64), 312 (3.59) $m\mu$;
 λ_{\min} 253 (3.63), 280 (3.18) $m\mu$.

2-Methyl-2-äthyl-benzthiazolin (Ib) wurde analog Ia mit *Methyläthylketon* dargestellt. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene braungelbe Öl kristallisierte nicht. Es wurde i. Vak. destilliert und ging bei 151–152°/20 Torr als hellgelbes Öl über. Ausb. 90 % d. Th. Das Öl ist in Wasser unlöslich, löslich in organischen Mitteln. Mit Kalium-nitrosodisulfonat lieferte es analog wie die anderen Benzthiazoline ein gelbes Chinonimin, $C_{10}H_{11}NOS$, vom Schmp. 101°.

UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} 226 (4.38), 255 (3.641), 311 (3.62) $m\mu$;
 λ_{\min} 253 (3.637), 280 (3.29) $m\mu$.

2-Tetramethylen-benzthiazolin (Ic): 6.18 g (0.05 Mol) *o*-Amino-thiophenol, in 30 ccm Methanol gelöst, wurden allmählich mit 5 g (0.05 Mol + 20 % Überschuß) *Cyclopentanon* versetzt (Stickstoff-Atmosphäre). Nach 6stdg. Sieden wurden Lösungsmittel und unumgesetztes Cyclopentanon i. Vak. abdestilliert. Der harzig-ölige Rückstand kristallisierte nach Anreiben mit Äther + Petroläther im Verlauf von 24 Stdn. (7.5 g = 80 % d. Th.). Schmp. nach Umlösen aus verd. Methanol 51.5°. Zur Analyse wurde bei 20°/20 Torr getrocknet.

$C_{11}H_{13}NS$ (191.3) Ber. C 69.05 H 6.84 N 7.32 Gef. C 68.77 H 6.71 N 7.10

Das Benzthiazolin war außer in Petroläther in organischen Mitteln leicht löslich, desgleichen in Säuren, unlöslich in Wasser.

UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} 223 (4.36), 256 (3.56), 312 (3.59) $m\mu$;
 λ_{\min} 254 (3.55), 281 (3.16) $m\mu$.

2-Pentamethylen-benzthiazolin (Id): Der heißen Lösung von 25 g (0.2 Mol) *o*-Amino-thiophenol in 50 ccm Äthanol ließ man unter Stickstoff 20 g (0.2 Mol) *Cyclohexanon* zutropfen; anschließend wurde 5–6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Eindampfen erstarrte der Rückstand zu farblosen Nadeln: 40 g (98 % d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 115°. Zur Analyse wurde bei 20°/20 Torr getrocknet.

$C_{12}H_{15}NS$ (205.3) Ber. C 70.36 H 7.37 N 6.82 Gef. C 70.56 H 7.55 N 6.87

Id ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in warmem Methanol. Äthanol, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen ebenfalls, desgleichen verd. Mineralsäuren.

UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} 224 (4.34), 255 (3.51), 312 (3.58) $m\mu$;
 λ_{\min} 253 (3.50), 283 (3.18) $m\mu$.

2-Hexamethylen-benzthiazolin (Ie): 12.5 g *o*-Amino-thiophenol wurden mit 11.2 g *Cycloheptanon* analog wie in den anderen Versuchen umgesetzt. Das nach Eindampfen i. Vak.

*) Schmelzpunkte korrigiert.

erhaltene Öl, das die Wandung nicht benutzte, erstarrte nach 2tägigem Stehenlassen in der Kälte: 18 g (82 % d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 52.5°; löslich wie die Homologen.

$C_{13}H_{17}NS$ (219.2) Ber. C 71.20 H 7.82 N 6.39 Gef. C 71.40 H 8.03 N 6.59

UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} 223 (4.44), 255 (3.59), 312 (3.62) $m\mu$;
 λ_{\min} 253 (3.58), 280 (3.20) $m\mu$.

Nachtrag, eingegangen am 3. Oktober 1958

2.2.6-Trimethyl-benzthiazolin (*If*): 9 g 2-Amino-5-methyl-thiophenol-hydrochlorid wurden unter Stickstoff in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 4–5 ccm Aceton versetzt. Nach 10stdg. Sieden (Bildung von zwei Schichten) und Erkalten wurden 50–60 ccm Wasser zugefügt. Das abgeschiedene, gelbe Öl wurde abgetrennt und i. Vak. bei 20–22 Torr destilliert. Der Hauptanteil ging bei 155–156° über und erstarrte bei 22–23°.

$C_{10}H_{13}NS$ (179.3) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.82
 Gef. C 66.67, 65.72 H 6.77, 7.15 N 8.20, 7.92

If ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, auch löslich in Säuren, unlöslich in Wasser. Nach einigen Tagen verfärbte sich die Base und wurde dunkelbraun.

UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} 312–314 (3.47) $m\mu$, Schulter bei 253–256 $m\mu$; λ_{\min} 282 bis 283 (3.03) $m\mu$.

6-Methyl-2-pentamethylen-benzthiazolin (*Ig*): Die Lösung von 17.5 g 2-Amino-5-methyl-thiophenol-hydrochlorid in 35 ccm Pyridin wurde unter Stickstoff mit 10–12 ccm Cyclohexanon 10 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Dabei schied sich die Lösung in zwei Schichten, die zunächst gelblich, dann rötlich waren. Nach dem Erkalten wurden 100–120 ccm Wasser zugefügt. Das abgeschiedene, rötliche Öl kristallisierte nach einigen Tagen in derben Prismen; Schmp. 89°. Ausb. etwa 60 % d. Th. Zur Analyse wurde bei 20°/20 Torr getrocknet.

$C_{13}H_{17}NS$ (219.3) Ber. C 71.20 H 7.81 N 6.39
 Gef. C 71.69, 71.60, 70.85 H 7.81, 8.25, 8.27 N 6.18, 6.33

UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} 315 (3.30), Schulter bei 253–256 $m\mu$; λ_{\min} 283 (2.89) $m\mu$.

Ig war in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, mäßig bis schwer löslich in Petroläther. Zum Umkristallisieren waren Methanol oder Äthanol geeignet. Nach vorübergehender Lösung entstand mit verd. Salzsäure das Hydrochlorid, farblose Nadeln vom Schmp. gegen 170° (Dunkelfärbung) nach Sintern ab 155°. Zur Analyse wurde bei 20°/20 Torr über Natriumhydroxyd getrocknet.

$C_{13}H_{17}NS \cdot HCl$ (255.8) Ber. C 61.04 H 7.10 N 5.48
 Gef. C 61.02 H 7.32 N 5.76, 5.83