

FRITZ KRÖHNKE und WALTER FRIEDRICH

Zur Konstitution der Betaine aus Phenacyl-cyclimoniumsalzen, II¹⁾**Die Alkaliprodukte aus Benzthiazoliumsalzen²⁾**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 31. Juli 1962)

Am *N*-Phenacyl-benzthiazoliumbromid lassen sich die in der Pyridiniumreihe so charakteristischen Reaktionen auf aktives Methylen nicht beobachten. Infolge der elektrophilen Reaktivität seines C-2-Ringatoms kann schon heißes Wasser über die Pseudobase den Thiazolring öffnen. Triäthylamin in Methanol dagegen führt zu einem mesomeriestabilisierten Betain, dessen IR-Spektrum keine Carbonylbande aufweist. Mit methanolischer Natronlauge entsteht ein drittes Produkt, vermutlich durch „1.3-Dipolare Dimerisierung“. *N*-Phenacyl-2-methyl-benzthiazoliumbromid geht mit Triäthylamin in heißem Methanol in das Ringsystem des Pyrrolo[2.1-*b*]benzthiazols über.

In der I. Mitteil.¹⁾ haben wir gezeigt, daß die Positivierung der α -Stellung in *Isochinolinium*-erheblich stärker als in *Pyridinium*salzen das Reaktionsgeschehen bestimmt. Das äußert sich vor allem in einer deutlichen Abschwächung der Reaktivität des *N*-Methylens in alkalischem Medium bzw. im leichten Übergang in eine inaktive Form.

Diese Tendenz tritt nun in der Chemie der *Benzthiazolium*-Salze noch wesentlich stärker hervor. Am *N*-Phenacyl-benzthiazoliumbromid (I) lassen sich die in der Pyridinium-Reihe so charakteristischen Reaktionen auf „aktives“ Methylen³⁾, so die mit Pikrylchlorid, Nitrosodimethylanilin und Aldehyden sowie die Säurespaltung („Schmidt-Spaltung“) nicht beobachten; auch Cyaninbildung in Acetanhydrid läßt das *N*-Methylen nicht zu.

Den Schlüssel zum Verständnis dieses andersartigen Verhaltens liefert auch hier die Untersuchung der mit Alkali entstehenden Produkte: es haben sich ihrer drei aus Phenacyl-benzthiazoliumbromid auffinden lassen, je nach der Natur des alkalischen Reagens und nach der Art des verwandten Lösungsmittels.

1. *o*-[FORMYL-PHENACYL-AMINO]-THIOPHENOLE

Erhitzt man I in Wasser unter Zusatz von Pyridin zum Sieden, so erhält man ein farbloses, halogenfreies Reaktionsprodukt (75% d. Th.). Die gleiche Substanz entsteht unter Freisetzung von Bromwasserstoffsäure in geringer Ausbeute bereits durch Kochen des Bromids mit Wasser. Die Feststellung von L. M. CLARK⁴⁾, Benzthiazoliumsalze seien allgemein gegen Wasser beständig, trifft also für das Salz I nicht zu.

¹⁾ I. Mitteil.: F. KRÖHNKE und W. ZEGER, Chem. Ber. **95**, 1128 [1962].

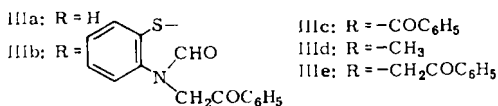
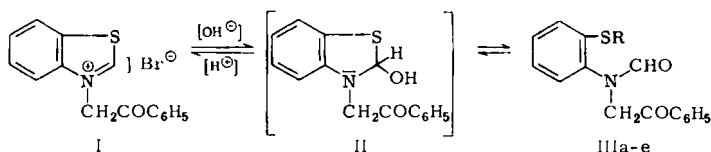
²⁾ Teil der Dissertat. W. FRIEDRICH, Univ. Gießen 1960.

³⁾ Zusammenfassung: F. KRÖHNKE, Angew. Chem. **65**, 605 [1953].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **129** I, 232 [1926].

Mit 60-proz. Perchlorsäure, nicht aber mit verd. Bromwasserstoffsäure erhält man das Kation des Ausgangssalzes I zurück. Das Hydrolysenprodukt zeigt keine der für die Enolbetaine der Pyridiniumsalze charakteristischen³⁾ Reaktionen. In methanolischer Lösung läßt es sich schon mit Jod oder auch Wasserstoffperoxyd, mit oder ohne Alkali, zu einem *Disulfid* dehydrieren; beim Vorliegen der Pseudobase (II) wäre dagegen das *N-Phenacyl-benzthiazolon-(2)* zu erwarten gewesen. Mit Benzoylchlorid entsteht ein *Ester*, mit Methyljodid, Dimethylsulfat sowie ω -Brom-acetophenon bilden sich *Thioäther*.

Diese Befunde, wie auch die Molekulargewichte und die Ausdeutung der IR-Spektren, weisen dem Hydrolysenprodukt aus I die Formel eines *o-[N-Formyl-N-phenacyl-amino]-thiophenols* (IIIa) zu⁵⁾.



Die Derivate werden durch die Symbole III b—III e charakterisiert. Die intermediär auftretende Pseudobase (II) läßt sich weder isolieren noch nachweisen.

Bei der Einwirkung von wäbr. Alkali wie auch von organischen Basen in wäbr. Lösung auf Phenacyl-benzthiazoliumsalze kommt es also nicht, wie bei anderen *N*-Phenacyl-cyclimmoniumsalzen, zur Ablösung eines Protons aus der Methylengruppe; vielmehr beherrscht die *elektrophile Reaktivität des C-2-Ringatoms* das Bild. Schon in heißem Wasser erfolgt die Vereinigung mit der Hydroxylgruppe. Dadurch wird das oben erwähnte Ausbleiben der typischen Enolbetain-Reaktionen verständlich.

Über Pseudobasen aus Benzthiazoliumsalzen haben zuerst W. H. MILLS und Mitarbb.⁶⁾ berichtet. Bei Versuchen zur Darstellung von (Iso-)Cyaninen hatten sie festgestellt, daß man bei der Kondensation von Chinoliniumhalogeniden mit Chinaldiniumsalzen letztere wohl durch 2-Methyl-benzthiazolium-, erstere aber nicht durch Benzthiazoliumsalze ersetzen kann. Sie schlossen daraus auf einen Unterschied der Alkaliprodukte aus Chinolinium- und Benzthiazoliumsalzen. Tatsächlich erhielten sie aus *N*-Methyl-benzthiazoliumjodid mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischer Lösung neben wenig *N*-Methyl-benzthiazolon-(2) das „2,2'-Diformyl-methylaminodiphenyldisulfid“, dem Disulfid III b entsprechend; B. RASSOW⁷⁾ hatte es auf anderem Wege schon vorher dargestellt.

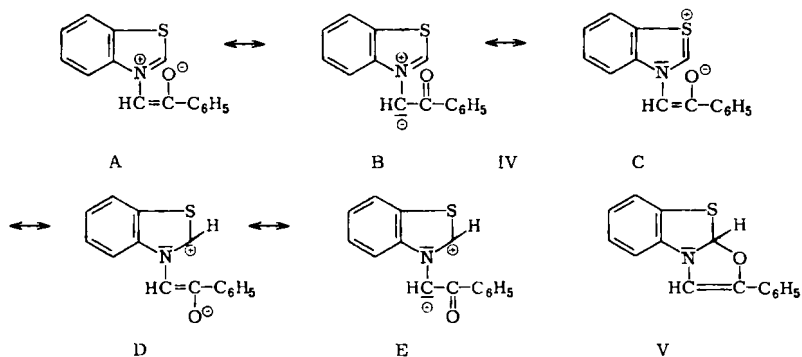
⁵⁾ Über die analogen *p*-Brom- und *p*-Nitrophenacyl-Verbindungen s. Dissertat. W. FRIEDRICH, Univ. Gießen 1960, S. 100.

⁶⁾ W. H. MILLS, L. M. CLARK und J. A. AESCHLIMANN, J. chem. Soc. [London] **123** III, 2353 [1923].

⁷⁾ B. RASSOW, W. DÖHLE und E. REIN, J. prakt. Chem. [2] **93**, 183 [1916].

2. BENZTHIAZOLIUM-ENOLBETAINE

Anders als in wäßr. Lösung verläuft die Einwirkung von organischen Basen auf *N*-Phenacyl-benzthiazoliumbromid (I) in *Methanol*. Mit Triäthylamin entsteht beim Erwärmen in guter Ausbeute eine tiefgelbe, kristalline Verbindung $C_{15}H_{11}NOS \cdot 1/2 CH_3OH$, die keinerlei Reaktionen eines aktiven C-Betains³⁾ zeigt. Sie ist in festem Zustand völlig stabil; ihre merkwürdigste Eigenschaft ist die Unfähigkeit, mit Mineralsäuren das Ausgangssalz zurückzubilden. Auch ist von ihr aus eine Öffnung des Thiazol(-in)-Ringes nicht mehr möglich. Nach Diskussion und Ablehnung anderer Möglichkeiten⁸⁾ scheint uns die durch die mesomeren Grenzstrukturen A bis E symbolisierte Formel IV am besten der Inaktivität und Stabilität Rechnung zu tragen, wengleich sich die Oxazolinformel V noch nicht sicher abschließen läßt.



Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei dem schwächer mesomerie-stabilisierten Betain aus Phenacyl-isochinoliniumbromid, das aber immerhin mit Mineralsäuren das Ausgangssalz zurückbildet. Entsprechend der größeren Positivierung der α -Stellung mag hier auch der quasi-Oxazolinring mit seinen 6 π -Elektronen noch stabiler sein.

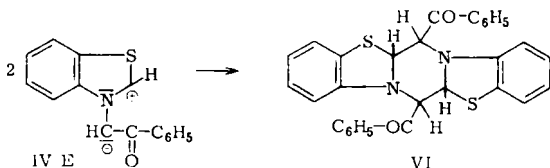
Das IV entsprechende Betain aus der *p*-Nitro-phenacyl-Verbindung ist rot. Eine derartige Farbvertiefung unter dem Einfluß eines *para*-ständigen, elektronenanziehenden Substituenten ist charakteristisch für Phenacyl-Verbindungen, deren Carbonyl wie in IV in die Mesomerie eines konjugierten Systems einbezogen ist⁸⁾; beim Phenacyl-isochinoliniumbetain und seiner *p*-Nitro-Verbindung ist es ebenso. Dagegen ist die dem Thiophenol IIIa entsprechende *p*-Nitro-phenacyl-Verbindung farblos wie dieses.

3. BIS-BENZTHIAZOLINO-PIPERAZINE

Eine dritte Klasse von Basen entsteht, wenn man auf Salze des Typus I Kaliumcyanid in *Methanol* oder methanolische *n*NaOH einwirken läßt. Man isoliert blaßgelbe Prismen der gleichen Summenformel $C_{15}H_{11}NOS$ wie der des Betains IV, doch liegt der Schmelzpunkt um etwa 30° höher. Die *p*-Nitro-phenacyl-Verbindung

⁸⁾ s. Dissertat. W. FRIEDRICH, Univ. Gießen 1960, S. 19/22.

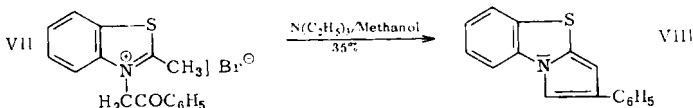
zeigt gegenüber der unsubstituierten Verbindung *keine* Farbvertiefung; das Phenacyl-Carbonyl, übrigens mit Phenylhydrazin nicht nachweisbar⁹⁾, hat offenbar *nicht* an einer Mesomerie außerhalb der Benzoylgruppe Anteil. Die Mol.-Gewichtsbestimmung nach RAST liefert — wie auch beim sonst hier nicht beschriebenen *p*-Brom-Isomeren²⁾ — den doppelten Wert des Betains IV. Die bisher ermittelten Eigenschaften, darunter das IR-Spektrum mit der Carbonylbande bei 1680/cm, lassen an ein Dimeres (VI) denken, abgeleitet aus dem 1.3-Dipol der Grenzstruktur IV E:



Ähnliche, zum Teil sehr glatt verlaufende Dimerisierungen an Verbindungen, die man als 1.3-Dipole¹⁰⁾ auffassen kann, beobachteten unsere Mitarbeiter H. H. STEUERNAGEL sowie W. DAMM¹¹⁾.

4. PYRROLO[2.1-*b*]BENZTHIAZOL

Im Anschluß an diese Untersuchungen haben wir uns noch mit dem *N*-Phenacyl-2-methyl-benzthiazoliumbromid (VII) beschäftigt. Es geht wie die analoge *p*-Bromphenacyl-Verbindung mit Triäthylamin in heißem Methanol in ein Derivat (VIII) des *Pyrrolo*[2.1-*b*]benzthiazols über. E. OCHIAI und T. NISHIZAWA¹²⁾ hatten VIII auf gleichem Wege — allerdings verwendeten sie Natriumhydrogencarbonat — vergeblich darzustellen versucht.



Bei dieser Reaktion erhält man zunächst, bei Raumtemperatur, einen sich schnell zersetzenden, gelben Niederschlag, der, sofort in Chloroform aufgenommen, Farbreaktionen mit Pikrylchlorid und Chloranil gibt. Es scheint intermediär ein aktives Betain zu entstehen; es könnte ein *N*-Methin-betain oder eine Methylenbase sein^{12a)}.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir verbindlich für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

- ⁹⁾ s. dazu das Versagen der Keton-Reaktionen bei dem vergleichbaren Acetyl-indolizin: A. E. TSCHITSCHIBABIN und F. N. STEPANOW, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1071 [1929].
- ¹⁰⁾ R. HUISGEN, in „10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie“, Verband d. Chem. Ind., Düsseldorf 1960, S. 73 ff.
- ¹¹⁾ a) H. H. STEUERNAGEL, Dissertat. Univ. Gießen 1960, S. 42; b) W. DAMM, Diplomarb. Univ. Gießen 1961, S. 19 und Dissertat. Univ. Gießen (in Arbeit).
- ¹²⁾ J. pharmac. Soc. Japan **60**, 43 [1940].
- a) s. dazu: J. NAMÉNYI, Dissertat. Univ. Gießen (in Arbeit).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *o*-[Formyl-phenacyl-amino]-thiophenole und Ausgangssalze

N-Phenacyl-benzthiazoliumbromid¹³⁾ (I): 50 g *o*-Brom-acetophenon (250 mMol) werden in einem 2-l-Kolben in 50 ccm Nitromethan aufgelöst und mit 27 g = 21.8 ccm Benzthiazol (200 mMol) versetzt. Beim Erwärmen beginnt nach kurzer Zeit Kristallisation. Nach 20 Min. auf dem Wasserbad wird mit 1.5 l Eisessig 5 Min. unter Rückfluß erhitzt, im Heißwassertrichter filtriert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das auskristallisierte Salz wird abgesaugt, mit Aceton/Äther gewaschen und bei 120° getrocknet. Ausb. 50.5 g (76% d. Th.) farblose, stark verfilzte Nadeln, Schmp. 235–236° (Zers.).

C₁₅H₁₂NOSJBr (334.2) Ber. N 4.19 Gef. N 4.31 (Kein Verlust)

Außer in Eisessig löst sich die Substanz auch in heißem Methanol (25 Tln.), in den üblichen Lösungsmitteln ist sie jedoch meist nur wenig bzw. überhaupt nicht löslich. Mit Wasser und Basen wie Dimethylformamid und Pyridin tritt Reaktion ein. Versuche zur Synthese des Jodids nach der Ortoleva-King-Methode (also aus Acetophenon, Benzthiazol und Jod) blieben ohne Ergebnis.

Analog wurden dargestellt: *N*-[*p*-Brom-phenacyl]-benzthiazoliumbromid; Ausb. 70% d. Th., seidig glänzende Nadelchen vom Schmp. 256° (Zers.), und das *N*-[*p*-Nitro-phenacyl]-benzthiazoliumbromid; Ausb. 87% d. Th., Nadelchen vom Schmp. 235–236° (Zers.); dieses Salz kristallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. des Lösungsmittels.

Ringöffnung bei Phenacyl-benzthiazoliumsalzen

N-Phenacyl-*N*-formyl-*o*-amino-thiophenol (IIIa): 20 g I (60 mMol) werden in 1 l Wasser suspendiert, zum Sieden erhitzt, mit 20 ccm Pyridin versetzt und 10 Min. gekocht, wobei zwischendurch keine Lösung erfolgt. Das gelbe Reaktionsprodukt wird abgesaugt und über P₂O₅ getrocknet. Zur Reinigung und Entfärbung löst man in 25 Tln. Chloroform, filtriert und fügt auf dem Wasserbad langsam 25 Tle. Petroläther hinzu. Nach zweimaligem Umkristallisieren resultieren 12.1 g (74% d. Th.) farblose Stäbchen vom Schmp. 147–149° (Zers.).

C₁₅H₁₃NO₂S (271.3) Ber. C 66.42 H 4.83 N 5.17 O 11.80 S 11.82
Gef. C 66.34 H 4.87 N 5.37 O 11.99 S 11.74

N-[*p*-Nitro-phenacyl]-*N*-formyl-*o*-amino-thiophenol: Aus 3.8 g *N*-[*p*-Nitro-phenacyl]-benzthiazoliumbromid (10 mMol; getrocknet, ohne Kristallessigsäure), sonst wie beim Phenacyl-Derivat. Rohausb. 2.5 g (79% d. Th.). Es wird dreimal in je 250 Tln. Chloroform gelöst und auf dem Wasserbad mit 150 Tln. Petroläther gefällt: farblose, mikrokristalline Nadelchen vom Schmp. 175–177° (Zers.).

C₁₅H₁₂N₂O₄S (316.3) Ber. C 56.96 H 3.82 N 8.86 Gef. C 56.90 H 4.01 N 9.02

Bis-[2-(phenacyl-formyl-amino)-phenyl]-disulfid (IIIb)

a) *Oxydation in alkalischer Lösung*: Die Lösung von 1.36 g des Thiophenols IIIa (5 mMol) in 5 ccm *n* NaOH verdünnt man mit 15 ccm Wasser und titriert mit 50 ccm 0.1 *n* Jodlösung aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser/Methanol gewaschen und über P₂O₅ getrocknet. Rohausb. 1.3 g (96% d. Th.). Aus Dimethylformamid/Methanol erhält man farblose Spieße vom Schmp. 153–154° (Zers.)¹⁴⁾.

C₃₀H₂₄N₂O₄S₂ (540.6) Ber. C 66.64 H 4.48 N 5.18 S 11.86
Gef. C 66.90 H 4.71 N 5.30 S 11.91

¹³⁾ Zuerst dargestellt von C. T. BAHNER, D. PICKENS und D. B. BALES, J. Amer. chem. Soc. 70, 1652 [1948].

¹⁴⁾ Der Schmelzpunkt hängt wegen Zersetzung stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab.

b) *Oxydation ohne Zusatz von Alkali*: 1.09 g des *Thiophenols IIIa* (4 mMol), gelöst in 25 ccm Methanol, werden mit 2 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxyd* (20 mMol) versetzt. Nach einigen Min. auf dem Wasserbad beginnt Kristallisation. Man erwärmt 10 Min., läßt erkalten und saugt ab. Ausb. 750 mg (69% d. Th.). Zur Umkristallisation ist neben Dimethylformamid/Methanol auch Acetonitril geeignet. Man erhält farblose Prismen vom Schmp. 154–155° (Zers.).

Gef. C 66.63 H 4.73 N 5.37 S 12.00

N-Phenacyl-N-formyl-S-benzoyl-o-amino-thiophenol (IIIc): Die Lösung von 2.72 g *IIIa* (10 mMol) in 30 ccm *n* NaOH verdünnt man mit 10 ccm Wasser und setzt bei Raumtemperatur unter kräftigem Schütteln portionsweise 1.5 g = 1.4 ccm *Benzoylchlorid* (11 mMol) zu. Die abgeschiedene farblose Substanz wird nach Einstellen in Eis abgesaugt und alkalifrei gewaschen. Rohausb. 3.1 g (83% d. Th.). Aus 80 Tln. Äthanol kommen rautenförmige Blätter vom Schmp. 153–154°.

C₂₂H₁₇NO₃S (375.4) Ber. C 70.40 H 4.57 N 3.73 Gef. C 70.31 H 4.76 N 3.81

N-Phenacyl-N-formyl-o-thioanisidin (III d)

a) Die Lösung von 1.36 g *IIIa* (5 mMol) in 5 ccm *n* NaOH versetzt man mit 1.42 g = 0.62 ccm *Methyljodid* (10 mMol). Beim Erwärmen entsteht eine farblose Fällung. Rohausb. 1.35 g (95% d. Th.).

b) Man löst 2.72 g des *Thiophenols IIIa* (10 mMol) in 10 ccm *n* NaOH und setzt 2 ccm *Dimethylsulfat* (20 mMol) zu. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad bildet sich nach kurzer Zeit ein kompakter, farbloser Niederschlag. Rohausb. 2.64 g (92% d. Th.). Aus 6 Tln. Äthanol erhält man prismatische Säulen vom Schmp. 115–116°.

C₁₆H₁₅NO₂S (285.4) Ber. C 67.34 H 5.30 N 4.91 Gef. C 67.34 H 5.44 N 5.05

N-Phenacyl-N-formyl-S-phenacyl-o-amino-thiophenol (IIIe): Die Lösung von 1.36 g *IIIa* (5 mMol) in 5 ccm *n* NaOH wird nach Zugabe von 1 g *ω-Brom-acetophenon* (5 mMol) unter Umschütteln 5–10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Es scheidet sich ein Öl ab, das bei Alkaliüberschuß rot gefärbt ist. Die wäßr. Schicht wird dekantiert und der ölige Rückstand mit wenig Methanol versetzt. Beim Erwärmen und Reiben beginnt Kristallisation. Rohausb. 1.55 g (80% d. Th.). Aus 30 Tln. Äthanol erhält man farblose, rhomboedrische Blätter vom Schmp. 122–124°.

C₂₃H₁₉NO₃S (389.5) Ber. C 70.92 H 4.92 N 3.60 O 12.33

Gef. C 71.22 H 5.13 N 3.72 O 12.67

2. Phenacyl-benzthiazolium-enolbetaine

N-Phenacyl-benzthiazolium-enolbetain (IV): Die Suspension von 6.69 g *I* (20 mMol) in 100 ccm *Methanol* wird mit 4.05 g = 5.6 ccm *Triäthylamin* (40 mMol) versetzt. Schon bei Raumtemperatur ist Gelbfärbung zu beobachten. Auf dem Wasserbad tritt kurzfristig Auflösung unter Orangefärbung ein. Nach wenigen Min. beginnt Kristallisation. Nach 1/2 stdg. Rückflußkochen unterbricht man und saugt ab. Ausb. 4.23 g (78% d. Th.). Das Filtrat wird nochmals 60 Min. erhitzt; dabei resultieren weitere 0.25 g (5% d. Th.) Betain. Gesamtausb. also 83% d. Th. Aus Dimethylformamid/Methanol erhält man gelbe, schiefwinklige Prismen vom Schmp. 171–173° (Zers.).

C₁₅H₁₁NOS · 1/2 CH₃OH (269.3) Ber. C 69.10 H 4.87 N 5.20 O 8.91 S 11.90

Gef. C 69.17 H 4.97 N 5.41 O 7.60 S 11.64

Mol.-Gew. 280 (nach RAST)

Das Betain IV hält 1/2 Mol. Kristallmethanol hartnäckig fest; es wird i. Vak. über Diphosphorperoxyd auch bei 140° nicht abgegeben. Die sattgelben Rauten mit Schmp. 153–154°

(Zers.) aus Chloroform/Petroläther dagegen geben $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallchloroform bei 135—140° über P_2O_5 i. Vak. langsam ab.

$C_{15}H_{11}NOS \cdot \frac{1}{2} CHCl_3$ (313.0) Ber. C 59.50 H 3.70 N 4.48 O 5.12
Gef. C 59.80, 59.72 H 3.85, 3.70 N 4.70, 4.75 O 6.00, 6.10

Verlust bei 135° i. Vak. über P_2O_5 : 19.7% (ber. für $\frac{1}{2} CHCl_3$ 19.1%). Das Lösungsmittel-freie Betain ist gelbrot; Schmp. 171—173° (Zers.).

$C_{15}H_{11}NOS$ (253.3) Ber. C 71.12 H 4.38 N 5.53 Gef. C 70.70 H 4.16 N 5.71

Mit Methanol oder Chloroform bedeckt, nimmt das getrocknete Betain unter Farbaufhellung sofort Lösungsmittel auf.

N-[*p*-Nitro-phenacyl]-benzthiazolium-enolbetain: 3.8 g *N*-[*p*-Nitro-phenacyl]-benzthiazoliumbromid (10 mMol, ohne Kristallessigsäure) werden mit 90 ccm techn. absol. Äthanol im Mörser angeteigt, mit 2.03 g = 2.8 ccm Triäthylamin (20 mMol) versetzt und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt; Ausb. 2.5 g (84% d. Th.). Aus Dimethylformamid/Methanol erhält man rote, quadratische Tafeln vom Schmp. 238—239° (Zers.).

$C_{15}H_{10}N_2O_3S$ (298.3) Ber. C 60.38 H 3.38 N 9.39 S 10.75
Gef.*) C 60.53, 60.15 H 3.59, 3.36 N 9.50, 9.54 S 10.51

*) Kein Verlust beim Trocknen.

3. Bis-benzthiazolino-piperazine

3.6-Dibenzoyl-[bis-benzthiazolino-2'.3':2.1;2''.3'':5.4-piperazin] (VI): Die Suspension von 1.00 g I (3 mMol) in 4 ccm Methanol versetzt man mit 4 ccm methanol. *n* NaOH und erhitzt 5 Min. unter Rückfluß. Man saugt noch heiß ab und wäscht mit Methanol/Äther nach; Ausb. 382 mg (50% d. Th.). Zur Entfernung von etwas mitentstandenen Enolbetain (IV) wird mit 12 Tln. Benzol ausgekocht, von ungelöstem Betain abfiltriert und mit Petroläther gefällt. Danach kristallisiert man aus Dimethylformamid/Methanol oder Essigester/Methanol um: blaßgelbe, schiefwinklige Prismen vom Schmp. 200—201° (Zers.). Beim Trocknen ist kein Verlust zu beobachten.

$C_{30}H_{22}N_2O_2S_2$ (506.6) Ber. C 71.12 H 4.38 N 5.53 O 6.32 S 12.66
Gef. C 70.82, 70.95 H 4.49, 4.40 N 5.70, 5.60 O 6.53 S 12.50, 12.40

Mol.-Gewichts-Bestimmung nach RAST für die 3.6-Bis-[*p*-brom-benzoyl]-Verbindung: Gef. 610, ber. 664.4; beim Erhitzen mit Campher ist geringfügige Zersetzung zu beobachten.

3.6-Bis-[*p*-nitro-benzoyl]-[bis-benzthiazolino-2'.3':2.1;2''.3'':5.4-piperazin]: 7.60 g *N*-[*p*-Nitro-phenacyl]-benzthiazoliumbromid (20 mMol, ohne Kristallessigsäure) werden mit 50 ccm Methanol im Mörser angeteigt und mit weiteren 150 ccm Methanol in einen Kolben gespült. Anschließend versetzt man unter Umschütteln mit 28 ccm methanol. *n* NaOH, erhitzt auf dem Wasserbad 5 Min. unter Rückfluß, saugt die rotbraune Fällung noch heiß ab und wäscht mit Methanol/Äther. Zur Abtrennung von dem in größerer Menge mitentstandenen roten Enolbetain kocht man 15 Min. mit 140 ccm Benzol aus, filtriert, engt ein und fällt mit Petroläther; Ausb. 1.33 g (22% d. Th.). Die Operation wird mit 80 Tln. Benzol wiederholt. Zum Schluß löst man zweimal in je 40 Tln. Chloroform und fällt in der Wärme mit Methanol aus: blaßgelbe, sechseckige Blättchen vom Schmp. 203—204° (Zers.).

$C_{30}H_{20}N_4O_6S_2$ (596.6) Ber. C 60.38 H 3.38 N 9.39 O 16.09 S 10.75
Gef.*) C 60.07, 60.04 H 3.20, 3.31 N 9.51, 9.54 O 15.10 S 10.61, 10.50

*) Kein Verlust beim Trocknen.

Mol.-Gew. 530 (nach RAST). (Auch hier ist beim Erhitzen mit Campher geringfügige Zersetzung zu beobachten.)

4. Pyrrolo[2.1-*b*]benzthiazole

N-Phenacyl-2-methyl-benzthiazoliumbromid (VII)¹²: 12.5 g ω -Brom-acetophenon (62.5 mMol) werden in einer Mischung von 12 ccm Nitromethan und 3 ccm Eisessig gelöst und mit 7.5 g = 6.4 ccm 2-Methyl-benzthiazol (50 mMol) versetzt. Beim Erwärmen wird die Lösung tiefrot. Nach 60 Min. auf dem Wasserbad läßt man etwas abkühlen, fügt vorsichtig 20 ccm Äther hinzu und saugt den Niederschlag ab. Aus dem Filtrat wird mit 20 ccm Äther eine 2. Fraktion gefällt. Bei Zusatz von mehr als der angegebenen Menge Äther erhält man zwar etwas mehr, dafür aber stärker verunreinigtes Salz. Rohausb. 8.90 g (51% d. Th.). Durch Lösen in 7 Tln. Methanol und Ausfällen mit Äther resultieren silbrig glänzende Schuppen vom Schmp. 228–229° (Zers.); sie zeigen beim Trocknen keinen Verlust.

$C_{16}H_{14}NOS]Br$ (348.3) Ber. N 4.02 Gef. N 4.26

N-[*p*-Brom-phenacyl]-2-methyl-benzthiazoliumbromid: Ansatz: 34.7 g *p*-Brom-phenacylbromid (125 mMol) in 25 ccm Nitromethan und 6 ccm Eisessig; 14.9 g = 12.7 ccm 2-Methyl-benzthiazol (100 mMol). Reaktionszeit 60 Min. (Wasserbad). Es wird noch warm mit 50 ccm Äther versetzt. Beim Abkühlen fallen 18.8 g (44% d. Th.) *p*-Brom-phenacylsalz aus. Man löst in 180 ccm Methanol und gibt auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Trübung Äther hinzu: 14.7 g (34% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 198–199° (Zers.); Verlust bei 120° i. Vak. über P_2O_5 : 4.8% (ber. für $\frac{2}{3} CH_3OH$: 4.8%).

$C_{16}H_{13}NOS$ (427.2) Ber. N 3.28 Gef. N 3.40

2-Phenyl-pyrrolo[2.1-*b*]benzthiazol (VIII): Die Suspension von 20.9 g VII (60 mMol) in 120 ccm Methanol versetzt man mit 6.08 g = 8.4 ccm Triäthylamin (60 mMol). Dabei entsteht ein gelber Niederschlag, der sich auf dem Wasserbad unter Rotfärbung auflöst. Nachdem man 60 Min. unter Rückfluß erhitzt hat, läßt man über Nacht im Eisschrank stehen, saugt ab, kocht mit 150 ccm Äther aus und filtriert. Auf diese Weise trennt man von in erheblicher Menge entstandenem, rotem, amorphem Nebenprodukt ab. Die äther. Lösung wird eingedampft und der Rückstand aus 40 ccm Eisessig umkristallisiert; Ausb. 5.2 g (35% d. Th.) violettstichig braune Kristalle. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 7 Tln. Eisessig erhält man perlmutt-schimmernde Blättchen vom Schmp. 127–129°. Die so entfärbte Substanz kann nunmehr aus 35 Tln. Äthanol umkristallisiert werden.

$C_{16}H_{11}NS$ (249.3) Ber. C 77.07 H 4.45 N 5.62 S 12.85
Gef. C 77.11 H 4.18 N 5.74 S 12.61

Analog wurde die 2-[*p*-Brom-phenyl]-Verbindung in 36-proz. Ausb. bereitet; glänzende Blättchen vom Schmp. 205–206°.

$C_{16}H_{10}BrNS$ (328.2) Ber. C 58.55 H 3.07 N 4.27 Gef. C 58.38 H 3.21 N 4.35