

Hermann Beecken¹⁾

Substituierte Benzothiazinium-Salze durch Bromierung von *N*-Sulfinylanilin-Bicyclo[2.2.1]hepten-Addukten

(Eingegangen am 10. Januar 1967)

■
N-Sulfinylanilin-Bicyclo[2.2.1]hepten-Addukte (**1**) bilden bei der Bromierung Perbromide **2a—e** des gelben 1.4-Methano-1.2.3.4-tetrahydro-dibenzo[*c,e*][1.2]thiazinium-(5)-Kations. Dieses ist wie die bekannten und strukturverwandten 2-Thia-naphthalinium-Salze hydrolyseempfindlich unter reversibler Fällung der Pseudobase.

■
Vor kurzem beschrieb *Collins*²⁾ Addukte aus Bicyclo[2.2.1]hepten und *N*-Sulfinyl-anilinen, die sich als Derivate der 5.6-Dihydro-2*H*-1.2-thiazin-1-oxid-Stammverbindung erwiesen. Wir waren unabhängig davon zur gleichen Zeit auf diese neue Variante der Diels-Alder-Reaktion mit nachfolgender prototroper Umlagerung gestoßen. Dabei hatten wir gefunden, daß die Addition erwartungsgemäß durch polare Solventien stark beschleunigt wird, so daß in Acetonitril bei Raumtemperatur zumeist hohe Ausbeuten an sehr reinen Addukten erhalten werden können, während beim Kochen²⁾ in Toluol daneben dunkle Zersetzungsprodukte entstehen. Die Konstitution **1** der Addukte haben wir seinerzeit durch Abbau zum 2-*exo*-Phenylbicyclo[2.2.1]heptan gesichert. Im übrigen können wir alle Angaben von *Collins* bestätigen.

In diesem Zusammenhang interessierten wir uns auch für die Einwirkung von Halogenen auf **1**. Mit Chlor erhielten wir ein blaßgelbes *N*.9-Dichlorderivat **5**, während mit Brom in Chloroform derbe orangefarbene Kristalle der Perbromide **2a—e** isoliert wurden.

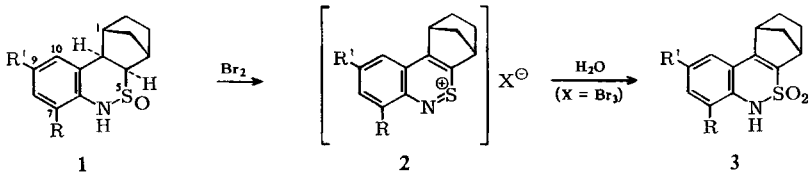
Die Konstitution der Verbindungen ergibt sich aus folgenden Reaktionen:

Hydrolytisch entstehen aus **2a—d** durch Selbstoxydation unmittelbar die sauren 2*H*-1.2-Thiazin-1.1-dioxide **3a—d**, die mit den durch direkte Oxydation von **1b—e** dargestellten 5.6-Dihydro-2*H*-1.2-thiazin-1.1-dioxiden nicht identisch sind und insbesondere im UV-Spektrum eine diesen gegenüber um ca. 40 μ bathochrom verschobene längstwellige Absorptionsbande fast der dreifachen Extinktion aufweisen. Damit wie auch durch die massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewichtsdifferenz von 2 Masseneinheiten ist eine zwischen C-4a und C-10b erfolgte Dehydrierung gesichert. Beim Auflösen des Perbromids **2a** in trockenem Aceton scheidet sich das Bromid **2f** in tiefroten Prismen ab, daneben entsteht erwartungsgemäß Bromaceton. **2f** ist nun im Gegensatz zum Perbromid **2a** in Wasser mit gelber Färbung leicht lös-

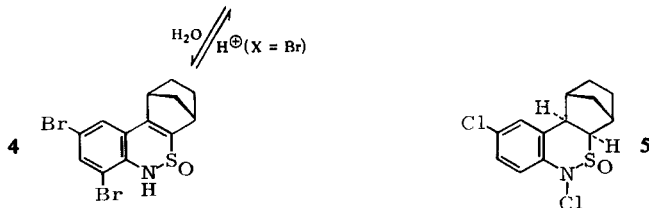
¹⁾ Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

²⁾ G. R. Collins, J. org. Chemistry **29**, 1688 (1964).

lich, wird aber — kaum daß es gelöst ist — hydrolysiert unter Ausfallen des farblosen 2*H*-1,2-Thiazin-1-oxids **4**. **4** löst sich bereits in verdünnten Säuren wieder unter Gelbfärbung auf, ist also als die Pseudobase des 1,2-Thiazinium-(1)-Kations anzusehen. Setzt man das Bromid **2f** und das aus **2b** erhaltene Bromid in Eisessig mit Kaliumjodid um, so werden nur Trijodide gebildet (**2g** und **2h**); die Ausbeuten liegen bei 35–40%. Das Kation ist also imstande, Jodidionen zu oxydieren. Mit Methanol und mit Dimethylanilin bildet **2f** violette Farbstoffe, die wahrscheinlich durch Substitution des Bromatoms in 9-Stellung entstehen. Ähnliches haben auch Lüttringhaus und Engelhard³⁾ am 1-Thia-naphthalinium-Kation beobachtet.



	R	R'		R	R'	X		R	R'
1a	H	H	2a	Br	Br	Br ₃	3a	Br	Br
b	Br	Br	b	Cl	Cl	Br ₃	b	Cl	Cl
c	Cl	Cl	c	Br	Cl	Br ₃	c	Br	Cl
d	H	Cl	d	Br	CH ₃	Br ₃	d	Br	CH ₃
e	H	CH ₃	e	H	<i>x,x</i> -Dibrom-9,10-benzo-Anelland	Br ₃			
f	H	9,10-Benzo-Anelland	f	Br	Br	Br			
			g	Br	Br	J ₃			
			h	Cl	Cl	J ₃			
			i	Cl	Cl	Br			



Die UV-Spektren des Bromids **2f** und der Pseudobase **4** in konzentrierter Schwefelsäure stimmen überein. Das trifft auch auf das Perbromid **2a** zu, wenn man das beim Lösen entweichende Brom und den Bromwasserstoff vorher abpumpt. Zweifellos liegt in allen drei Lösungen das gleiche Kation vor.

Die Instabilität des Bromids **2f** gegen Wasser findet bei den 1- und 2-Thia-naphthalinium-Salzen³⁾ eine Parallele. Unsere Verbindungen absorbieren, verglichen mit

³⁾ A. Lüttringhaus, N. Engelhard und A. Kolb, Chem. Ber. **93**, 1525 (1960); Z. Naturforsch. **16b**, 762 (1961); Liebigs Ann. Chem. **654**, 189 (1962).

diesen^{3,4)}, im sichtbaren Spektralbereich um ca. 80 m μ bathochrom verschoben; dabei dürften jedoch die bei uns durch die Darstellungsart zwangsläufig vorhandenen Substituenten keinen geringen Einfluß ausüben.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in Kaliumbromid mit dem Perkin-Elmer-Gerät 421, die Absorptionsspektren im Sichtbaren und UV mit einem Cary-14-Spektrophotometer aufgenommen (vgl. Tab. 3). Die Schmelzpunkte wurden unter einem Heitzschmikroskop bestimmt und sind sämtlich nicht korrigiert.

Darstellung der N-Sulfinylanilin-Bicyclohepten-Addukte (1)

Zur Darstellung der Addukte wurde, abweichend von Collins²⁾, nicht in siedendem Toluol, sondern in Acetonitril gearbeitet. Die Reaktionszeiten verkürzten sich so beim Erwärmen (60°) auf maximal 5 Stdn., wurden aber bei Raumtemp. auf 3–40 Tage ausgedehnt. Der Vorteil der Verwendung von Acetonitril liegt darin, daß die Addukte farblos auskristallisieren und nach Waschen mit Äthanol oder Benzol für weitere Reaktionen keiner Reinigung mehr bedürfen. Die langen Rückflußzeiten, die in Benzol oder Toluol erforderlich sind, führen zu Braun- oder Violettfärbungen der Reaktionsgemische, aus denen die Addukte dann nur noch durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äthanol unter Verwendung von Aktivkohle farblos gewonnen werden können.

Die zur Chlorierung bzw. Bromierung eingesetzten Addukte sind mit den Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Zersetzungsbereichen, Elementaranalysen und den Farbreaktionen beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure in Tab. 1 zusammengestellt. Sie wurden ausnahmslos zur Analyse aus Äthanol umkristallisiert. Im folgenden wird als Beispiel die Darstellungsweise von **1f** angegeben.

1.4-Methano-1.2.3.4.4a.10b-hexahydro-6H-benzo[e]naphtho[2.1-c][1.2]thiazin-5-oxid (1f): 19.0 g (0.1 Mol) *N-Sulfinyl-naphthylamin-(2)*⁵⁾ und 9.5 g (0.1 Mol) *Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)* löst man unter gelindem Erwärmen in 40 ccm trockenem Acetonitril und läßt unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. reagieren. Nach kurzer Zeit bemerkt man geringe Selbsterwärmung (max. 40°) und beginnende Kristallabscheidung. Nach 1.5 Stdn. ist der gesamte Kolbeninhalt zu einer festen Kristallmasse erstarrt; am anderen Morgen saugt man ab, wäscht mit Acetonitril und trocknet. Rohausb. 22.5 g (79%), Schmp. 280–283°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 283–284°.

Die Oxydation der Addukte **1b** und **1d** zu 5.5-Dioxiden für Vergleichszwecke wurde in Acetanhydrid/Essigsäure mit *Perhydrol* vorgenommen (Eiskühlung, 15 Stdn.), die Produkte wurden durch Eingießen in Wasser isoliert und aus Äthanol umkristallisiert (s. Tab. 1).

Darstellung der Perbromide 2a–e und ihrer Hydrolyseprodukte

Die Perbromide **2a–e** werden aus **1a–f** erhalten, indem man je 0.1 Mol der Addukte in 750–1000 ccm Chloroform löst bzw. suspendiert und unter Rühren (0.x + 0.1) Mole *Brom* einfließen läßt. Dabei ist x die theoretisch nötige Molzahl an Brom, also bei **1a** und **1f** je 4, bei **1d** und **1e** je 3 und bei **1b** und **1c** je 2 Mole. Suspendierte Ausgangsverbindungen gehen bald in Lösung, die Ansatzfarbe hellt sich nach Orangerot auf, und die Perbromide beginnen aus-

4) I. Degani, R. Fochi und C. Vincenzi, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1167.

5) Die *N*-Sulfinyl-amine wurden aus den Aminen und Thionylchlorid nach der üblichen Methode⁶⁾ hergestellt.

6) A. Michaelis und R. Herz, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3480 (1890).

Tab. 1. Darstellung der zur Bromierung eingesetzten *N*-Sulfinylamin-Bicyclo[2.2.1]hepten-Addukte.
(Die Reaktionsbedingungen beziehen sich auf 0,1 molare Ansätze in *n* ccm des angegebenen Lösungsmittels.)

-1,4-methano-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-6 <i>H</i> -dibenzoc- <i>e</i> [1,2]thiazin-5-oxid	n ccm	Reaktionsbedingungen		Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse					Färbung in konz. Schwefelsäure	
		Solvens	Temp.				Dauer*	Ber. Gef.	C	H	N		S
unsubstituiert (1a)	300	Toluol ²⁾	110°	3 d	81,5	230–232° (Zers.)	C ₁₃ H ₁₅ NOS	66,92	6,48	6,00	13,74	—	blau
	20	Benzol	80°	2 d	75,0	238–239° (Zers.)	(233,2)	66,72	6,57	6,10	13,72	—	
	25	Acetonitril	20°	6 d	43,0	236–237° (Zers.)							
7,9-Dibrom- (1b)	15	Acetonitril	60°	2 d	97,9	236–237° (Zers.)							
	80	Acetonitril	60°	5 h	49,3	192–194°	C ₁₃ H ₁₃ Br ₂ NOS	39,92	3,35	3,58	8,20	40,86	rot
5,5-Dioxid entspr. 1b	60	Acetonitril	60°	3 d	98,2	253–254°	C ₁₃ H ₁₃ Br ₂ NO ₂ S	38,35	3,22	3,44	7,88	39,26	
					91,1	199–208° (Zers.)	(407,2)	38,20	3,09	3,36	8,04	39,15	
7,9-Dichlor- (1c)	300	Toluol ²⁾	110°	3 d	73	196–196,5° (Zers.)	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ NOS	51,66	4,34	4,64	10,61	23,46	orange
					25,5	200–210° (Zers.)	(302,2)	51,54	4,38	4,57	10,60	23,52	
9-Chlor- (1d)	180	Benzol	80°	7 d	89,7	205–210° (Zers.)	C ₁₃ H ₁₄ ClNOS	58,31	5,27	5,23	11,97	13,24	orange
					89,7	205–210° (Zers.)	(267,8)	58,40	5,26	5,24	12,24	13,21	
5,5-Dioxid entspr. 1d	300	aus 1d aus 5	110°	3 d	99,2	202–203°	C ₁₃ H ₁₄ ClNO ₂ S	55,02	4,97	4,94	11,30	12,49	
					83,0	202°	(283,8)	55,06	4,86	5,01	11,53	12,61	
9-Methyl- (1e)	100	Toluol ²⁾	110°	3 d	20,2	211–214° (Zers.)	C ₁₄ H ₁₇ NOS	67,97	6,93	5,66	12,96	—	orange,
					67,5	229–235° (Zers.)	(247,4)	67,89	6,99	5,49	13,14	—	später violett
1f (vgl. S. 2153)	40	Acetonitril	20°	16 h	79,3	284°	C ₁₇ H ₁₇ NOS	72,05	6,05	4,94	11,32	—	grün
					70,2		(283,4)	71,94	5,89	5,00	11,36	—	

*): d = Tage, h = Stdn.

zukristallisieren. Man saugt sie nach Tagen oder — bei Arbeiten unter Rückfluß — nach einigen Std. ab, wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff und trocknet über Kaliumhydroxid-Plätzchen. Über Ausbeuten, Aussehen, Zersetzungstemperaturen und Elementaranalysen unterrichtet Tab. 2.

Zur *Hydrolyse der Perbromide* verfährt man wie folgt:

20 g (32.7 mMol) feinpulverisiertes *7.9-Dibrom-1.4-methano-1.2.3.4-tetrahydro-dibenzo[c.e]-[1.2]thiazinium-(5)-perbromid (2a)* werden in 120 ccm 10-proz. Natronlauge bei Raumtemp. gerührt, bis Entfärbung eingetreten ist. Man erwärmt noch 30 Min. auf dem Wasserbad und verdünnt heiß mit soviel Wasser, bis das auskristallisierte schwerlösliche Natriumsalz von **3a** wieder gelöst ist. Nach Filtration wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 9 g (68%) *7.9-Dibrom-1.4-methano-1.2.3.4-tetrahydro-6H-dibenzo[c.e]-[1.2]thiazin-5,5-dioxid (3a)*. Schmp. aus Äthanol 249–251°. Zur Analyse wird i. Hochvak. bei 160–170° sublimiert (Schmp. 251–252°).

Entsprechend erhält man die übrigen in Tab. 2 aufgeführten 5.5-Dioxe **3b–d**.

Umsetzung der Perbromide mit Aceton

7.9-Dibrom-1.4-methano-1.2.3.4-tetrahydro-dibenzo[c.e]-[1.2]thiazinium-(5)-bromid (2f): 46 g (75 mMol) **2a** werden pulverisiert und unter Rühren rasch in 460 ccm sorgfältig getrocknetes *Aceton* eingetragen. Das Perbromid geht binnen weniger Minuten vollständig gelborange in Lösung, während fast gleichzeitig *Bromaceton* entsteht und das *Bromid 2f* in rotbraunen Würfeln erscheint. Man saugt nach 30–40 Min. ab und wäscht mit Aceton. Ausb. 24 g (71%) **2f**, das sich beim Erhitzen gegen 160° zersetzt.

$C_{13}H_{10}Br_2NS]Br$ (452.0) Ber. C 34.54 H 2.23 Br 53.04 N 3.10 S 7.09 Br^{\ominus} 17.64
Gef. C 34.67 H 2.41 Br 52.17 N 3.20 S 6.98 Br^{\ominus} 17.88*)

*) Titration nach Fajans

7.9-Dichlor-1.4-methano-1.2.3.4-tetrahydro-dibenzo[c.e]-[1.2]thiazinium-(5)-bromid (2i) erhält man entsprechend in 86-proz. Ausb. aus dem *Perbromid 2b*: Tiefrote Kristalle, die ab 160° verkohlen.

$C_{13}H_{10}Cl_2NS]Br$ (363.1) Ber. C 43.01 H 2.78 Br 22.01 Cl 19.53 N 3.86 S 8.83
Gef. C 43.03 H 3.01 Br 22.12 Cl 19.80 N 3.75 S 8.69

Die Perbromide sollte man mit Aceton nicht länger behandeln als für die möglichst vollständige Abscheidung der Bromide unbedingt nötig, denn bei längeren Einwirkungszeiten bildet sich ein äußerst schwerlösliches, farbloses Salz. Beim Perbromid **2e** tritt dies sofort beim Eintragen in Aceton ein, so daß man das Bromid nicht fassen kann. Die entstehenden farblosen Substanzen lösen sich in konz. Schwefelsäure mit der charakteristischen Farbe der 1,2-Thiazinium-(1)-Kationen.

Die Bromide **2f** und **2i** lösen sich leicht in konz. Schwefelsäure (Bromwasserstoffentwicklung), Methanol und Wasser mit goldgelber Farbe. In Methanol tritt innerhalb ca. 30 Min. eine Farbvertiefung nach Rotviolett ein, die beständig ist. In Wasser erfolgt rasch Hydrolyse zur Pseudobase (**4** aus **2f**), dagegen bleiben die Verbindungen an der Luft längere Zeit unverändert. Mit Dimethylanilin geben sie eine tiefviolette Färbung.

7.9-Dibrom-1.4-methano-1.2.3.4-tetrahydro-dibenzo[c.e]-[1.2]thiazinium-(5)-perjodid (2g): 4.52 g (0.01 Mol) **2f** in 75 ccm Eisessig werden mit der Lösung von 1.70 g (0.01 Mol) *Kaliumjodid* in 50 ccm Eisessig unter Rühren vereinigt. Man läßt die sofort ausgeschiedene Fällung bräunlich-schwarzer Kristalle absitzen und prüft mit weiteren Tropfen Kaliumjodid/Eisessig, ob noch Fällung erfolgt. Ist dies nicht der Fall, so vermeide man jeden Überschuß (das Pro-

Tab. 2. Dargestellte Perbromide und ihre Hydrolyseprodukte

Thiazinium-Salze 2 bzw. Thiazin-dioxide 3	Ausb. (%)	Rk.-Dauer d = Tage h = Stdn.	Farbe u. Form	Schmp. Z., = Zers.- Bereich	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	C	H	Br	Cl	N	S
7,9-Dibrom-1,4-methano-1,2,3,4-tetrahydro- pbenzof[<i>c,e</i>][1,2]thiazinium-(5)-perbromid (2a)	68 (aus 1a) 40 (aus 1b)	7 d 3 d	orange Stäbchen	165–195° Z.	C ₁₃ H ₁₀ Br ₂ NS]Br ₃ ** (611.9)	25.52 25.49	1.65 1.63	65.31 66.36	—	—	2.29 2.09	5.24 4.98
7,9-Dibrom-1,4-methano-1,2,3,4-tetrahydro- 6 <i>H</i> -dibenzo[<i>c,e</i>][1,2]thiazin-5,5-dioxid (3a)	68		farbl. Prismen	251–252,5°	C ₁₃ H ₁₁ Br ₂ NO ₂ S (405.1)	38.54 38.92	2.74 2.88	39.45 39.61			3.46 3.20	7.92 8.03
7,9-Dichlor-1,4-methano-1,2,3,4-tetrahydro- dibenzo[<i>c,e</i>][1,2]thiazinium-(5)-perbromid (2b)	56 55	4 d 1,5 h Rfl. *)	orange Stäbchen	130–160° Z.	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ NS]Br ₃ (522.9)	29.90 29.69	1.93 2.21	13.54 13.47	45.83 45.68		2.68 2.65	
7,9-Dichlor-1,4-methano-1,2,3,4-tetrahydro- 6 <i>H</i> -dibenzo[<i>c,e</i>][1,2]thiazin-5,5-dioxid (3b)	83		farbl. Prismen	222–224°	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ S (316.2)	49.39 49.42	3.51 3.69				4.43 4.37	
9-Chlor-7-brom-1,4-methano-1,2,3,4-tetrahydro- dibenzo[<i>c,e</i>][1,2]thiazinium-(5)-perbromid (2c)	52 47	1,5 h Rfl. 4 d	orange Blättchen	154–158° Z.	C ₁₃ H ₁₀ BrClNS]Br ₃ (567.4)	27.52 27.60	1.78 1.88	56.34 55.73	6.25 6.49		2.47 2.43	5.65 5.56
9-Chlor-7-brom-1,4-methano-1,2,3,4-tetrahydro- 6 <i>H</i> -dibenzo[<i>c,e</i>][1,2]thiazin-5,5-dioxid (3c)	79		farbl. Prismen	246–247°	C ₁₃ H ₁₁ BrClNO ₂ S (360.7)	43.29 43.39	3.07 3.23				3.88 3.80	
7-Brom-9-methyl-1,4-methano-1,2,3,4-tetrahydro- dibenzo[<i>c,e</i>][1,2]thiazinium-(5)-perbromid (2d)	57 66	14 d 2 h Rfl.	rote Prismen	145–147° Z.	C ₁₄ H ₁₃ BrNS]Br ₃ (547.0)	30.74 30.54	2.40 2.53	58.44 57.99			2.56 2.51	5.86 6.01
7-Brom-9-methyl-1,4-methano-1,2,3,4-tetrahydro- 6 <i>H</i> -dibenzo[<i>c,e</i>][1,2]thiazin-5,5-dioxid (3d)	84		farbl. Prismen	252–253°	C ₁₄ H ₁₄ BrNO ₂ S (340.3)	49.41 49.83	4.15 4.32				4.12 4.08	
x,x-Dibrom-1,4-methano-1,2,3,4-tetrahydro-benzo- [<i>e</i>]naphtho[2,1- <i>c</i>][1,2]thiazinium-(5)-perbromid (2e)	89	4 d	rotorange Prismen	125–135° Z.	C ₁₇ H ₁₂ Br ₂ NS]Br ₃ (661.9)	30.85 31.07	1.83 2.01	60.37 59.56			2.12 2.13	4.84 4.92

*) Rfl. = Rückfluß.

**) Ionogenes Br: ber. 39.2, gef. 39.3 (Br-Titration nach Fajans).

Tab. 3. Lichtabsorptionsmaxima und einige charakteristische Infrarotbanden (in Kaliumbromid)
 für eine Auswahl der dargestellten Verbindungen

Lösungsmittel	Lichtabsorption λ_{\max} in $m\mu$ ($\log \epsilon$)		IR-Banden (cm^{-1})	
	$\nu(NH)$	$\nu(SO_2)$ asymm. symm.	$\nu(NH)$	$\nu(SO_2)$ asymm. symm.
1b Dioxan	300 (3.27)	293 (3.27)	215 (4.55)	3247 1060
5,5-Dioxid entspr. 1b		291 (3.11)	215 (4.63)	3240 1309 1136
1d Methanol		288 (3.16)	207 (4.55)	3150/200 1048
5 Chlf.	315 (3.72)	298 (3.69)	245 (4.06)	— 1050
3a Methanol	331 (3.47)		278 (3.92)	3210 1310 1150
3b Methanol	332 (3.42)	288 (3.84)	277 (3.93)	3215 1300 1148
3c Methanol	331 (3.47)	288 (3.89)	279 (3.90)	3215 1297 1145
3d Methanol	327 (3.43)	288* (3.87)	278 (3.97)	3225 1295 1141
4 Methanol	333 (3.57)	279 (3.93)	237 (4.61)	3180 1046
4 H ₂ SO ₄ konz.	464 (3.82)	366 (3.80)	248 (4.15)	
2a Chlf.	483 (3.85)	343 (3.71)	282 (4.22)	
2c**) Chlf.	480	344	280 293	
2f H ₂ SO ₄ konz.	464 (3.78)	365 (3.77)	284 (4.45)	251 (4.11)
2i H ₂ SO ₄ konz.	454 (3.79)	358 (3.67)	280 (4.61)	229 (4.28)
2i Essigsäure	440 (3.56)	354 (3.54)	279 (4.27)	
2e H ₂ SO ₄ konz.	422 (3.67)	302 (4.08)	248 (4.59)	

*) Schulter.

**) Wegen Schwerlöslichkeit nur qualitativ gemessen.

dukt löst sich wieder auf! Weiterreduktion?). Man saugt die Kristalle ab, wäscht mit Eisessig und anschließend mit Tetrachlorkohlenstoff und trocknet über Kaliumhydroxid. Ausb. 2.65 g (35%), Schmp. 201—203° (aus Acetonitril).

$C_{13}H_{10}Br_2NSJ_3$ (752.9) Ber. C 20.74 H 1.34 Br 21.23 J 50.57 N 1.86
Gef. C 21.02 H 1.40 Br 21.09 J 49.88 N 1.93

7.9-Dichlor-1.4-methano-1.2.3.4-tetrahydro-dibenzo[c.e][1.2]thiazinium-(5)-perjodid (**2h**) wird analog aus **2i** dargestellt. Ausb. 38%. Zur Analyse kristallisierte man aus Acetonitril und erhielt blauschwarze Nadeln vom Schmp. 183—184°.

$C_{13}H_{10}Cl_2NSJ_3$ (663.9) Ber. C 23.52 H 1.52 Cl 10.68 J 57.34 S 4.83
Gef. C 23.58 H 1.57 Cl 10.72 J 58.00 S 4.91

7.9-Dibrom-1.4-methano-1.2.3.4-tetrahydro-6H-dibenzo[c.e][1.2]thiazin-5-oxid (**4**) (Pseudobase von **2f**): 15.0 g (33 mMol) **2f** werden pulverisiert und in 300 ccm Wasser durch 15stdg. Rühren hydrolysiert. Man saugt die ausgefallene, rosa verfärbte Pseudobase ab und trocknet sie i. Vak. über Schwefelsäure. Ausb. 12.5 g (97%) vom Schmp. 105—110° (Zers.). Zur Analyse wird aus Benzol/Petroläther (a) bzw. Wasser (b) umkristallisiert:

a) Schmp. 130—140° (Zers.). Die Kristalle enthalten 1 Mol. Kristallbenzol.

$C_{13}H_{11}Br_2NOS \cdot C_6H_6$ (467.2) Ber. C 48.84 H 3.67 Br 34.21 N 3.00 S 6.86
Gef. C 48.83 H 3.89 Br 34.70 N 2.93 S 7.02

b) Würfel vom Schmp. 105—110° (Zers.).

$C_{13}H_{11}Br_2NOS$ (389.1) Ber. C 40.12 H 2.85 Br 41.08 S 8.24
Gef. C 40.07 H 3.01 Br 41.01 S 8.32

Die Verbindung löst sich in verd. Säuren unter Gelbfärbung der Lösung.

6.9-Dichlor-1.4-methano-1.2.3.4.4a.10b-hexahydro-6H-dibenzo[c.e][1.2]thiazin-5-oxid (**5**): 26 g (111 mMol) **1a** werden in 450 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren und Eiskühlung chloriert. Dabei geht die suspendierte Substanz gelb in Lösung, und alsbald setzt Kristallisation von **5** in blaßgelben Prismen ein. Nach einer 3 Moläquivv. Chlor entsprechenden Gewichtszunahme der Lösung bricht man das Einleiten ab, filtriert das Produkt ab, wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff und erhält 27 g (80%) rohes **5**; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform Schmp. 140—142° (Zers.).

$C_{13}H_{13}Cl_2NOS$ (302.2) Ber. C 51.66 H 4.34 Cl 23.46 N 4.64 S 10.61
Gef. C 51.67 H 4.53 Cl 23.42 N 4.47 S 10.91

Jodometrisch wird *ein* aktives Chlor titriert. Das IR-Spektrum zeigt keine NH-Valenzschwingung an, aber $\nu_{SO} = 1050/\text{cm}$. Hydrolyse mit methanol. Kalilauge gibt das 5.5-Dioxid entspr. **1d** vom Schmp. und Misch-Schmp. 202—203°. [17/67]