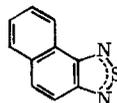
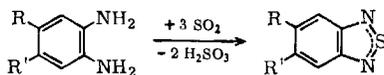


reichten wir bei der Darstellung von **1** mittels *N*-Sulfinyl-anilin/Triäthylamin durch Arbeiten bei niedriger Temperatur, so daß das Produkt größtenteils auskristallisierte (84% Ausb.). Aber auch hierbei entstehen Verluste während der Aufarbeitung durch Zutritt von Luftfeuchtigkeit, die **1** in Gegenwart von Triäthylamin momentan zum Diamin hydrolysiert. Sie sind am geringsten, wenn man das Diamin in Triäthylamin/Methylenchlorid mit Schwefeldioxid⁴⁾ zu **1** umsetzt und das Reaktionsgemisch in überschüssige verdünnte Salzsäure gießt (Ausb. 97%).

Diese Erfahrung veranlaßte uns, auch aromatische 1.2-Diamine in Anwesenheit starker Basen mit Schwefeldioxid in 1.2.5-Thiadiazole (Piazthiole) zu überführen.



9

	R	R'	
7a	H	H	8a
b	CH ₃	H	b
c	Cl	H	c
d	Cl	Cl	d

Schon früher hatten *Smith jr.* und *Chen*⁵⁾ durch Sättigen von Dimethylformamid-lösungen der Diamine mit Schwefeldioxid bei 70–75° Ausbeuten zwischen 2.5 und 49% erhalten. Wir erreichten in Triäthylamin oder Piperidin enthaltenden Lösungen Ausbeuten von 69–98%.

An dieser Stelle sei noch auf einige Eigentümlichkeiten der Chemie von **4** und **1** eingegangen:

a) Das cyclische Schwefligsäurediamid **4** zeigt in zahlreichen Lösungsmitteln (Benzolkohlenwasserstoffe, Pyridin, Acetonitril, Alkohole usw.) thermochromes Verhalten. Abhängig von der Art des Solvens beobachtet man ab etwa 50° mit steigender Temperatur zunehmende Rotfärbung der Lösung, die beim Erkalten unter Auskristallisieren des farblosen **4** meist vollständig reversibel ist. Die gleiche intensive Rotfärbung tritt kurzzeitig auf, wenn benzolische Lösungen von *N*-Sulfinyl-benzol-sulfonamid in solche des 1.8-Diamino-naphthalins bei 20° eingetropft werden. In beiden Fällen ist ohne Zweifel das intermediäre Auftreten von 1-Amino-8-sulfinyl-amino-naphthalin (**5**) Ursache für die Farberscheinung. **5** wird in ca. 79-proz. Ausbeute beim Erwärmen der Suspension von **4** in Benzol durch zugesetztes Bicyclo-[2.2.1]hepten-(2) als 1:1-Addukt⁶⁾ **6a** abgefangen. **6a** löst sich in konzentrierter Schwefelsäure ebenso wie das zum Vergleich hergestellte Addukt **6b** mit kräftiger Farbreaktion⁷⁾. **6a** und **6b** absorbieren im Infrarot intensiv nahe 1050/cm (ν_{SO}).

⁴⁾ Schwefeldioxid in Triäthylamin/Benzol erwähnen auch l. c.²⁾ und erzielen damit eine Ausb. von 40–50%.

⁵⁾ *W. T. Smith jr.* und *W.-Y. Chen*, *J. org. Chemistry* **27**, 676 (1962).

⁶⁾ *G. R. Collins*, *J. org. Chemistry* **29**, 1688 (1964).

⁷⁾ Nahezu alle Addukte von Bicyclohepten mit aromatischen *N*-Sulfinyl-aminen geben sofort oder nach kurzer Zeit charakteristische, tiefe Färbungen in konz. Schwefelsäure. Ausnahmen bilden nach bisheriger Erfahrung nur Addukte von 4-Alkoxy-, 4-Chlor- und 4-Brom- (orange bis rotorange) sowie 4-Nitro-*N*-sulfinyl-anilinen (keine Rk.). (Eigene unveröffentlichte Versuche.)

b) Das blaue Thiadiazin **1** wird bekanntlich²⁾ außerordentlich leicht zu 1.8-Diamino-naphthalin hydrolysiert, ein Vorgang, der die Chromatographie von **1** an aktivem Silicagel erheblich beeinträchtigt. Verwendet man hochaktives Aluminiumoxid als Adsorbens, so bleibt die hydrolytische Zersetzung — wohl infolge Fehlens einer ausreichenden Anzahl von Wassermolekülen — auf der Stufe des 1.2-Dihydrobenz[*cd*]indazols (**2**) stehen (92% Ausb.). **2** wird auch bei der Reduktion von **1** mit Zinkstaub in eisessighaltigem Essigester isoliert (53%). Russische Autoren⁸⁾ erhielten es erstmals durch partielle Reduktion von 1.8-Dinitro-naphthalin (17% Ausb.).

Versuche, **2** zum u. W. noch unbekanntem⁹⁾ Benz[*cd*]indazol (**3**) zu dehydrieren, ergaben mit Blei(IV)-oxid in Äther bei 20° eine orangefarbene Lösung von geringer Stabilität. Durch Zusatz reaktiver Diene trat augenblicklich Entfärbung ein, doch konnte der Nachweis für das Vorliegen von **3** durch Isolierung solcher Diels-Alder-Addukte aus äußeren Gründen nicht weiterverfolgt werden.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr mit dem Perkin Elmer-Gerät 421 und die UV-Spektren in Methanol mit einem Cary-14-Spektrophotometer gemessen.

*Naphtho[1.8-*cd*]/[1.2.6]thiadiazin (1)*

a) Zu 210 g (1.32 Mol) 1.8-Diamino-naphthalin in 1.5 l getrocknetem Triäthylamin ließ man unter Rühren und Eiskühlung 460 g (3.31 Mol) *N*-Sulfinyl-anilin zufließen. Man rührte anschließend 3 Stdn. bei Raumtemp., kühlte dann im Eisbad auf ca. 5° und saugte nach einiger Zeit die braunschwarzen, glänzenden Blättchen ab, die unverzüglich mit — durch Einwerfen von festem Kohlendioxid auf —78° abgekühltem — Aceton gewaschen wurden. 1. Frakt. 168 g. Die Mutterlauge gab beim Abkühlen auf —78° eine 2. Frakt. von 43 g. Das Filtrat wurde nun in ein gut gerührtes Gemisch von überschüss. eiskalter 10-proz. Salzsäure und 1 l Tetrachlorkohlenstoff eingegossen. Man trennte die tiefblaue organische Phase ab, wusch sie mit Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser neutral und trocknete sie über Natriumsulfat. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man eine 3. Frakt. von 12.5 g rohem **1**. Das gesamte Rohprodukt wurde zur Reinigung in 3 l Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung zur Entfernung einer geringen Menge brauner harziger Verunreinigungen filtriert und zur Trockene eingedampft. Ausb. 208 g (84.2%), Schmp. 139—141°. Umkristallisation aus ca. 2 l Aceton lieferte 198 g reines **1** vom Schmp. 142.5—144°¹⁰⁾. (Lit. 139—141° Zers.³⁾; 142—143°²⁾.)

b) 15.8 g (0.1 Mol) 1.8-Diamino-naphthalin wurden in 250 g Methylenchlorid gelöst, 100 g Triäthylamin hinzugefügt und die Lösung unter Rühren und Kühlen auf 8—10° mit Schwefel-

⁸⁾ *N. N. Vorozhtsov* und *V. V. Kozlov*, J. gen. Chem. USSR (engl.) **7**, 739 (1937), C. A. **31**, 5790 (1937).

⁹⁾ *A. G. Ekstrand*, J. prakt. Chem. [2] **38**, 241 (1888), isolierte bei der partiellen Reduktion von 4.5-Dinitro- α -naphthoesäure einen blauvioletten Niederschlag, der selbst bei Rotglut keine Veränderung erlitt, und diskutiert für dieses offensichtlich höhermolekulare Produkt u. a. eine Benz[*cd*]indazol-5-carbonsäure-Struktur.

¹⁰⁾ Die Schmelze ist blaß braunoliv, dünne Blättchen sind in der Durchsicht nur schwach braungelb gefärbt, d. h. die längstwellige Anregung der Moleküle ist im festen Zustand völlig und in der Schmelze sehr weitgehend durch elektronische Wechselwirkung unterdrückt. Eine Zersetzung findet beim Schmelzen — entgegen l. c.³⁾ — nicht statt.

dioxid gesättigt. Man goß das tiefblaugrüne Gemisch nun unter kräftigem Rühren in eine Mischung von 200 ccm konz. Salzsäure, 1 l zerstoßenem Eis und 500 ccm Methylenchlorid, trennte die organische Phase ab und erhielt nach Neutralwaschen, Trocknen und Abdstillieren des Methylenchlorids 18.2 g Abdampfrückstand. Dieser wurde in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach Filtration erneut zur Trockene gebracht. Ausb. 18.0 g **1** (97%), Schmp. 142.5–144°.

Sättigt man eine konzentrierte benzolische Lösung des 1.8-Diamins bei 20° mit Schwefeldioxid, so scheiden sich reichlich goldgelbe Blättchen eines 1:1-Adduktes¹¹⁾ ab, die beim Absaugen — auch unter SO₂-Atmosphäre — rasch wieder in Diamin und Schwefeldioxid zerfallen. Der SO₂-Gehalt wurde jodometrisch durch Zersetzen des kurz abgepreßten Addukts in wäbr. Lauge nach Ausäthern des störenden Diamins bestimmt.

2.1.3-Benzothiadiazol (Piazthiol) (8a)

a) 10.0 g (93 mMol) *o*-Phenylendiamin (**7a**) wurden in 75 ccm Benzol teilweise gelöst, 50 ccm Triäthylamin zugesetzt und in das Gemisch bis zur Sättigung Schwefeldioxid eingeleitet, wobei sich zwei Phasen ausbildeten. (Innentemp. max. 50°.) **8a** wurde mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch übergetrieben, die organische Phase des Destillats abgetrennt und die wäbr. Phase nach Versetzen mit Natriumchlorid einmal mit Methylenchlorid ausgezogen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft¹²⁾. Der kristallisierte Rückstand wurde im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 11.8 g (94%) farblose Nadeln vom Schmp. und Mischschmp. 44–45°. (Lit.¹³⁾: 44°)

b) Wie bei a), jedoch in einem Gemisch von 75 ccm Methanol und 50 ccm Triäthylamin. Ausb. 0.5 g (4.0%).

Naphtho[1.2-*c*][1.2.5]thiadiazol (**9**): 15.8 g (0.1 Mol) 1.2-Diamino-naphthalin gaben in einem Gemisch von 50 ccm Methylenchlorid und 50 ccm Triäthylamin nach Sättigen mit Schwefeldioxid (max. 40°) 18.2 g **9** (98%) vom Schmp. 80–81° (Lit.¹⁴⁾: 81°). (Die Aufarbeitung erfolgte hier wegen der geringen Dampflichkeit von **9** ausnahmsweise durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Extrahieren mit Methylenchlorid.)

5-Methyl-2.1.3-benzothiadiazol (**8b**): Aus 12.2 g (0.1 Mol) 1.2-Diamino-4-methyl-benzol (**7b**) wurden in 75 ccm Benzol und 50 ccm Triäthylamin nach Sättigen mit Schwefeldioxid (max. 70°) 14.0 g **8b** (93%) vom Schmp. 32–34° (Lit.¹⁵⁾: 34°) erhalten.

5-Chlor-2.1.3-benzothiadiazol (**8c**): Je 14.1 g (0.1 Mol) 4-Chlor-1.2-diamino-benzol (**7c**) brachte bei Sättigen seiner Lösungen mit Schwefeldioxid in

- 75 ccm Benzol/50 ccm Triäthylamin (max. 70°): 2.0 g (12%),
- 50 ccm Methylenchlorid/50 ccm Triäthylamin (10°): 3.3 g (20%),
- 125 ccm Triäthylamin (max. 70°): 6.0 g (36%),
- 50 ccm Methylenchlorid/75 ccm Triäthylamin/2 ccm Anilin¹⁶⁾ (15°): 11.6 g (70%). Schmp. 55–57° (Lit.¹⁵⁾: 57.5°).

11) Vermutlich ein „ π -Komplex“.

12) Bei den besonders leichtflüchtigen Piazthiolen über eine Kolonne.

13) O. Hinsberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 2895 (1889).

14) O. Hinsberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1393 (1890).

15) A. M. Khaletskii, V. G. Pesin und Chi-Chun Chao, Ber. Akad. Wiss. USSR **106**, 88 (1956), C. A. **50**, 13885c (1956), C. **1956**, 9990; V. G. Pesin, A. M. Khaletskii und Chi-Chun Chao, J. allg. Chem. (russ.) **27** (89), 1570 (1957), C. A. **52**, 3790i (1958), C. **1959**, 6131.

16) Basizitätsmindernde Substituenten im Kern des *o*-Diamins erschweren naturgemäß die „Sulfonylierung“ der primären Aminogruppen durch Schwefeldioxid. Ein Zusatz von wenig Anilin wirkt reaktionsfördernd und dürfte über die Bildung von intermediärem *N*-Sulfonyl-anilin eine „Umsulfonylierung“ bewirken. Bei 4-Nitro-1.2-diamino-benzol brachte selbst ein Anilinzusatz die Reaktion nicht in Gang.

5.6-Dichlor-2.1.3-benzothiadiazol (**8d**): 5.0 g (28 mMol) 4.5-Dichlor-1.2-diamino-benzol (**7d**) ergaben analog in 75 ccm Methylenchlorid/50 ccm Triäthylamin/2 ccm Anilin (20°) 4.0 g **8d** (70%) vom Schmp. 110–111° (Lit.¹⁷⁾; 112–113°).

1*H*.3*H*-Naphtho[1.8-*cd*][1.2.6]thiadiazin-2-oxid (**4**): Das cyclische Schwefligsäureamid **4** stellen wir aus 1.8-Diamino-naphthalin und *N*-Sulfinyl-anilin – abweichend¹⁸⁾ von l. c.³⁾ und ²⁾ – in Benzol bei Raumtemp. her, weil bei längerem Kochen des Produktes in Lösungsmitteln Zersetzungerscheinungen auftreten (vgl. auch l. c.²⁾):

Zu 31.6 g (0.20 Mol) 1.8-Diamino-naphthalin in 250 ccm Benzol wurde binnen 1 Stde. unter Rühren eine Lösung von 30 g (0.22 Mol) *N*-Sulfinyl-anilin in 30 ccm Benzol gegeben. Das Gemisch färbte sich orange¹⁹⁾ und wurde 4 Tage im Dunkeln²⁰⁾ verwahrt, wobei **4** in farblosen Blättchen auskristallisierte. Man isolierte in zwei Fraktionen 40.0 g (98%).

4 wurde möglichst rasch aus Äthanol umkristallisiert: Farblose Blättchen vom Schmp. 178–180° (Zers.; vorher Rotfärbung) (Lit.: 178–180° Zers.³⁾; ab 160° Zers.²⁾). Zur Analyse wurde 12 Stdn. bei 70° i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet.

C₁₀H₈N₂OS (204.3) Ber. C 58.80 H 3.95 N 13.71 S 15.70
Gef. C 58.84, 58.53 H 4.20, 4.41 N 13.57, 13.74 S 16.29, 15.93

UV: λ_{max} (log ε) 345 (4.01), 330 (4.02), 235 (4.58), 214 mμ (4.24).

IR: ν_{N–H} 3180/90 (breit); ν_{S–O} 1045/cm (intensiv, aufgespalten).

1.8-Diamino-naphthalin: UV: λ_{max} (log ε) 334 (3.96), 231 mμ (4.74).

IR: ν_{NH₂} (asymm.) 3388²¹⁾ und 3414²¹⁾; ν_{NH₂} (symm.) 3300²¹⁾ und 3330²¹⁾/cm.

Die Darstellung von **4** mit *N*-Sulfinyl-benzolsulfonamid²²⁾ in benzolischer Lösung kann nach Art einer Titration erfolgen, da jeder Tropfen des Sulfinylierungsmittels in der Lösung des 1.8-Diamino-naphthalins eine tiefrote Färbung erzeugt, die augenblicklich wieder verschwindet. Dieses Verfahren liefert jedoch **4** und Benzolsulfonamid in äquimolarem Gemisch. Die Trennung gelang schließlich glatt mit Acetonitril: 73.0 g rohes Gemisch wurden in 200 ccm Acetonitril 5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Hierbei löst sich **4** sehr wenig, dagegen ist Benzolsulfonamid in Acetonitril leicht löslich. Man saugte ab, wusch mit Acetonitril und kristallisierte den Rückstand aus 800 ccm Acetonitril um (dabei tiefrote Thermochromie). Ausb. 33.0 g. Derbe Prismen, die sich erst ab 187° zersetzen.

4-Amino-7.10-methano-6a.7.8.9.10.10a-hexahydro-5*H*-benzo[*e*]naphtho[1.2-*c*][1.2]thiazin-6-oxid (**6a**): 20.0 g (0.1 Mol) **4** und 18.8 g (0.2 Mol) Bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (Norbornen) wurden in 150 ccm trockenem Benzol 45 Stdn. unter Rückfluß (Badtemp. 90°; Stickstoffatmosphäre) erhitzt. Nach Erkalten gewann man 20.7 g rohes Addukt **6a** (Zers. oberhalb ca. 180°), nach Abziehen des Norbornen-Überschusses eine zweite Frakt. von 2.7 g. Ausb. 23.4 g (79%). Zur Analyse wurde **6a** zweimal aus Äthanol umkristallisiert: Farblose Prismen, die sich zwischen 268 und 275° zersetzen.

C₁₇H₁₈N₂OS (298.4) Ber. C 68.43 H 6.08 N 9.38 S 10.73
Gef. C 69.01 H 6.33 N 8.99 S 10.38

¹⁷⁾ V. G. Pesin, A. M. Khaletskii und Chi-Chun Chao, J. allg. Chem. (russ.) **27**, 1648 (1957), C. **1959**, 6132.

¹⁸⁾ Beide Arbeiten erschienen erst später.

¹⁹⁾ Ein Hinweis auf das vorübergehende Auftreten von **5**, denn *N*-Sulfinyl-anilin besitzt nur eine schwach gelbe Eigenfarbe.

²⁰⁾ Am Tageslicht bräunen sich die Kristalle rasch.

²¹⁾ Zu Doppelbanden aufgespalten.

²²⁾ G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla und A. Trede, Angew. Chem. **74**, 135 (1962).

6a löst sich in konz. Schwefelsäure mit beständiger violetter Farbe, es ist schwerlöslich in Kohlenwasserstoffen, Aceton, Essigester, mäßig löslich in Acetonitril, Methanol und Äthanol.

UV: λ_{\max} (log ϵ) 344 (3.92), 335 (Schulter), 237 $m\mu$ (4.62).

IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3303 (stark), $\nu_{\text{C-H}}$ 2860--2960 (intensive Bandengruppe), $\nu_{\text{S-O}}$ 1042/cm (intensiv, aufgespalten).

7.10-Methano-6a.7.8.9.10.10a-hexahydro-5H-benzo[e]naphtho[1.2-c][1.2]thiazin-6-oxid (6b): 19.0 g (0.1 Mol) *N-Sulfinyl- α -naphthylamin* und 9.5 g (0.1 Mol) *Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)* wurden in 35 g Acetonitril gelöst und bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt. Über Nacht hatten sich Addukt Kristalle abgeschieden, die nach insgesamt 5 Tagen abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen wurden. Ausb. 23.5 g (83%). Aus Äthanol nach mehrmaligem Umkristallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 224° (aus der Schmelze erfolgt bei weiterem Aufheizen Kristallisation zu einer bei 232° schmelzenden Form). **6b** löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe, die bald in Tiefblau übergeht.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (283.4) Ber. C 72.05 H 6.05 N 4.94 S 11.32

Gef. C 71.69 H 5.87 N 4.86 S 10.84

UV: λ_{\max} (log ϵ) 327 (3.36), 300 (3.78), 248 (4.61), 217 $m\mu$ (4.58).

IR: ν_{NH} 3224 (stark), $\nu_{\text{S-O}}$ 1057/cm (intensiv, aufgespalten).

1.2-Dihydro-benz[*cd*]indazol (2)

a) 500 mg (2.7 mMol) **1** in 15 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden auf eine Aluminiumoxid-Säule gegeben (Säule 0.9×40 cm; Füllung: Neutrales Aluminiumoxid „Merck“ der Aktivität 1 n. Brockmann in trock. Tetrachlorkohlenstoff). Die blaue Zone blich nach kurzer Zeit aus. Darauf wurde erschöpfend mit Aceton eluiert und das Eluat zur Trockene eingedampft. Man erhielt ein schwach grünes durchkristallisierendes Öl, das einmal im horizontalen Rohr bei 140° und 0.05 Torr destilliert wurde. Das so erhaltene farblose Rohkristalliat wurde in 5 ccm Benzol heiß gelöst, filtriert und durch Zusatz des doppelten Vol. Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 385 mg (92%) farblose Stäbchen vom Schmp. 113–116°. Nochmalige Kristallisation ergab Schmp. 116–117° (Lit.⁸⁾: 116°). Das Produkt war nach Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit einer nach l. c.⁸⁾ hergestellten Probe identisch. Das massenspektroskopisch bestimmte Molekulargewicht entsprach dem theoretischen Wert. ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ Ber. 156.2, Gef. *m/e* 156.)

b) In eine Lösung von 9.3 g (0.05 Mol) **1** in 200 ccm Essigester trug man nach Zugabe von 20 ccm *Eisessig* unter ständigem Schütteln portionsweise 10 g *Zinkstaub* ein. Sobald die blaue Lösung grünlichgelb geworden war, saugte man unverzüglich vom restlichen Zinkstaub und ausgeschiedenen Zinkacetat ab, wusch die Essigesterlösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral, trocknete sie über Natriumsulfat und zog dann das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Abdampfrückstand wurde bei 10^{-1} Torr (Bad 200–220°) destilliert, wobei zwischen 150 und 160° 4.1 g (53%) rohes Diimin übergingen. Umkristallisation aus Benzol/Cyclohexan lieferte 3.5 g Stäbchen vom Schmp. 116–117°.

UV: λ_{\max} (log ϵ) 347 (3.97), 335 (3.95), 233 (4.65), 199 $m\mu$ (4.51).

IR: ν_{NH} (asymm.) 3354 (Singulett), ν_{NH} (symm.) 3280/cm (Singulett), beide Banden sehr intensiv.