

Ernst Bayer und Eberhard Breitmaier

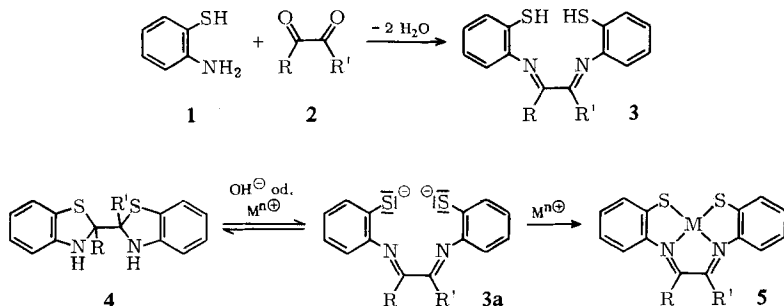
Umlagerung und Komplexbildung des Glyoxal-bis-[2-mercapto-anils] und anderer Mercaptoanile

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 17. November 1967)

Bei der Reaktion von 2-Amino-thiophenol (**1**) mit 1,2-Dicarbonylverbindungen **2** entstehen 2,2'-Bibenzothiazolinylyle **4** oder Tetrahydro-benzothiazino-benzothiazine **14**, die sich in alkalischem Medium zu den Dianionen **3a** der offenkettigen Schiffchen Basen **3** umlagern und mit Übergangsmetall-Ionen der zweiten Nebengruppe des Periodensystems tieffarbige 1,2-Dicarbonyl-bis-[2-mercapto-anil]-Chelate **5** bilden. Analoges Verhalten zeigen die Kondensationsprodukte aus 2-Amino-thiophenol und 1,3- sowie 1,4-Dialdehyden, deren Komplexbildung untersucht wird.

Komplexbildner mit der Struktur des Glyoxal-bis-[2-mercapto-anils] (**3**, $R = R' = H$) zeigen ausgeprägte Selektivität für Metall-Ionen der ersten und zweiten Nebengruppe des Periodensystems¹⁻³. So haben makromolekulare Komplexbildner dieses Typs für die Anreicherung von Gold aus Meerwasser Verwendung gefunden^{2,3}. Die niedermolekularen Komplexe **5** ($R = R' = H$) entstehen bei der Kondensation zweier Moleküle 2-Amino-thiophenol (**1**) mit einem Molekül Glyoxal (**2**, $R = R' = H$) und nachfolgender Umsetzung mit Metallsalzen¹⁻³. In Analogie zu den Komplexbildnern aus 2-Amino-phenol und Glyoxal⁴) haben wir angenommen, daß zunächst 2,2'-Bibenzothiazolinylyl (**4**, $R = R' = H$) entsteht, das sich erst bei der Komplexbildung in den eigentlichen Chelatbildner in Form seines Dianions **3a** ($R = R' = H$) umlagert.



1) E. Bayer, Angew. Chem. 73, 659 (1961).

2) E. Bayer, H. Fiedler, K. Hock, D. Otterbach, G. Schenck und W. Voelter, Angew. Chem. 76, 76 (1964).

3) E. Bayer in R. Wolff „Anomalien bei Ionenaustauschern“, S. 305–329, Akademie-Verlag, Berlin 1962.

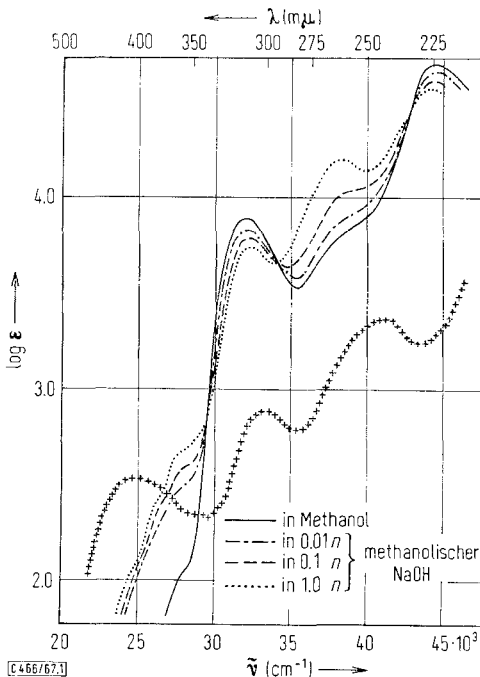
4) E. Bayer und G. Schenk, Chem. Ber. 93, 1184 (1960).

Thiazoliny-Mercaptoanil-Umlagerung

Im Verlauf der Komplexbildung muß nach den entwickelten Vorstellungen die heterocyclische Form **4** in das komplexbildende Diimin **3** umgelagert werden. Eine solche Umlagerung müßte sich auch in alkalischem Medium unter Bildung des Glyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-Dianions (**3a**, $R = R' = H$) (abgekürzt GBMA-Dianion) bei Abwesenheit von komplexbildenden Metall-Ionen vollziehen, wie dies bei der Benzoxazoliny-Hydroxyanil-Umlagerung beobachtet worden ist⁴⁾.

Diese Umlagerung untersuchten wir mit mehreren Methoden. Die Absorptionskurven methanolischer Lösungen der Kondensationsprodukte aus 2-Amino-thiophenol (**1**) und 1,2-Dicarbonylverbindungen (**2**) in Abhängigkeit vom Gehalt an Alkalihydroxid (Abbild. 1) durchlaufen isobestische Punkte⁵⁾. Mit wachsender Konzentration an OH^- -Ionen prägen sich die Schultern bei 357 und 263 $m\mu$ zu Maxima aus. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Banden bei 311 und 226 $m\mu$ ab.

Die isobestischen Punkte deuten auf ein Gleichgewicht hin, welches sich in Methanol sowie methanolischer Natronlauge zwischen der heterocyclischen Form **4** und dem offenkettig durchkonjugierten GBMA-Dianion **3a** ($R = R' = H$) einstellt. Die mit wachsender OH^- -Ionenkonzentration einhergehende Zunahme der Extinktion bei 357 und 263 $m\mu$ zeigt, daß sich das Gleichgewicht umso mehr zugunsten des Dianions **3a** verschiebt, je alkalischer das Medium ist.



Abbild. 1. Lichtabsorptionsspektren des Glyoxal-bis-[2-mercapto-anil]- (=GBMA)-dimethylthioäthers (**16**) und des Kondensationsproduktes aus 2-Amino-thiophenol und Glyoxal (**4** bzw. **14**, $R = R' = H$) in Abhängigkeit von der OH^- -Ionenkonzentration (+ + + + + GBMA-Dimethylthioäther in Methanol; ——— Kondensationsprodukt aus 2-Amino-thiophenol und Glyoxal in Methanol, - - - - - in 0,01 n , - · - · - in 0,1 n und · · · · · in 1,0 n methanolischer Natronlauge)

5) E. Breitmaier, Dissertat., Univ. Tübingen 1966.

Auch die IR-Spektren weisen auf eine Thiazoliny-Mercaptoanil-Umlagerung hin: Aus konzentrierten Lösungen des Kondensationsproduktes in methanolischer Natronlauge fallen braungelbe Kristalle des GBMA-Dinatriumsalzes aus. Im IR-Spektrum dieser Substanz fehlt die alle Kondensationsprodukte aus 2-Amino-thiophenol (**1**) und 1,2-Dicarbonylverbindungen (**2**) kennzeichnende NH-Valenzschwingung bei 3300–3400/cm. Statt dessen erscheinen drei Banden bei 1605, 1575 und 1550/cm. Diese liegen zwar im Absorptionsbereich von C=N-Doppelbindungen, der bei GBMA im Vergleich zu isolierten Azomethinbindungen wegen der Konjugation geringfügig nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Indessen wird die eindeutige Lokalisierung der C=N-Bande beim GBMA-Dianion erschwert, weil die C=C-Aromatenschwingungen im selben Bereich absorbieren.

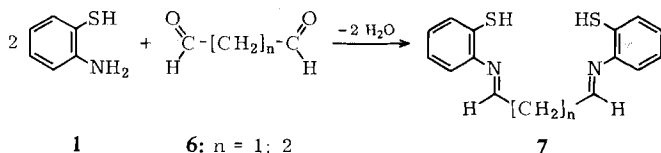
Neben Glyoxal (**2**, R = R' = H) wurden auch Methylglyoxal (R = H, R' = CH₃) und Diacetyl (R = R' = CH₃) mit 2-Amino-thiophenol zu analogen Komplexbildnern umgesetzt.

Aromatisch substituierte 1,2-Diketone reagieren mit 2-Amino-thiophenol vorwiegend unter Bildung von 2-Aryl-2-aryl-benzothiazolinen^{6,7}, worauf noch gesondert eingegangen wird.

Reaktion von 2-Amino-thiophenol mit 1,3- und 1,4-Dialdehyden

Die Herstellung der Komplexe von Dianilen, bei denen die Konjugation durch eine oder mehrere Methylengruppen unterbrochen ist, hat erhebliches Interesse für theoretische Untersuchungen. In solchen Chelaten ist der zur cyclischen Delokalisierung von π -Elektronen befähigte Fünfring mit zwei C=N-Doppelbindungen unter Einschluß des Metall-Ions nicht mehr möglich. Die Unterbrechung der Konjugation sollte daher zu einer drastischen Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Chelate im Vergleich zu den Komplexen des GBMA führen.

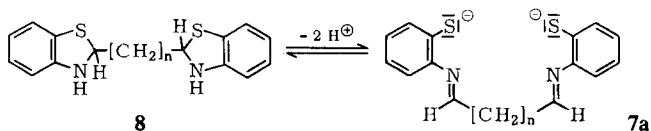
Dianile mit unterbrochener Konjugation sollten z.B. durch Kondensation von 2-Amino-thiophenol (**1**) mit 1,3- und 1,4-Dialdehyden (**6**, n = 1 oder 2) entstehen. Prinzipiell kann sich auch dabei primär eine **4** entsprechende heterocyclische Struktur bilden, die sich bei der Chelatbildung in das komplexbildende Dianil **7** umlagert. Tatsächlich spricht die im IR-Spektrum dieser Kondensationsprodukte auftretende NH-Valenzschwingung bei 3400/cm für eine heterocyclische Struktur, zum Beispiel im Sinne von Bis-benzothiazoliny-alkanen **8**⁵.



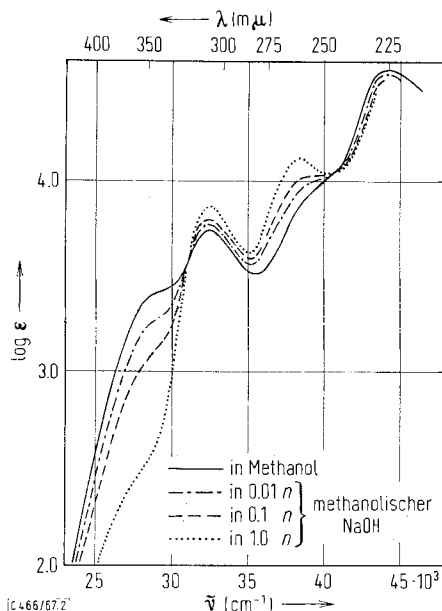
In alkalischer Lösung müßten die Verbindungen **8** in Analogie zu **4** Dianionen **7a** der entsprechenden 1,3- bzw. 1,4-Dianile **7** bilden.

⁶) E. Bayer und E. Breitmaier, Tetrahedron Letters [London] **15**, 1689 (1966).

⁷) H. Jadamus, Q. Fernando und H. Freiser, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3056 (1964).



Diese Azomethin-Dianionen **7a** unterscheiden sich jedoch wesentlich von den Schiff'schen Basen **3a**, da die Methylengruppen zwischen den C=N-Doppelbindungen deren Konjugation blockieren.

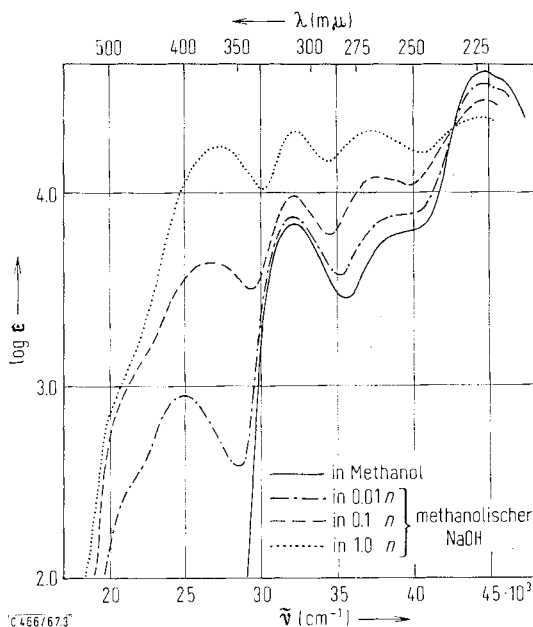


Abbild. 2. Lichtabsorptionsspektren des Kondensationsproduktes aus 2-Amino-thiophenol (**1**) und Succindialdehyd (**6**, $n = 2$) in Abhängigkeit von der OH^{\ominus} -Ionenkonzentration

Die Lichtabsorptionsspektren der aus 2-Amino-thiophenol (**1**) und Succindialdehyd (**6**, $n = 2$) entstehenden Verbindung in Methanol und methanolischer Natronlauge verschiedener Konzentration an Hydroxid (Abbild. 2) zeigen zwei isosbestische Punkte bei 320 und 246 μm . Mit wachsender Konzentration an OH^{\ominus} -Ionen nimmt die Intensität der Schulter bei 350 μm indessen ab: Das Gleichgewicht zwischen heterocyclischer Form und Dianil stellt sich zwar ein, aber das entstandene Azomethin-Dianion **7a** ist im Gegensatz zu dem GBMA-Dianion **3a** nicht mehr durchkonjugiert.

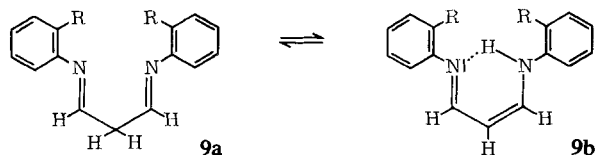
Während das Kondensationsprodukt aus **1** und Succindialdehyd (**6**, $n = 2$) in methanolischer Natronlauge nahezu farblos bleibt, wird die Lösung der entsprechenden Verbindung aus Malondialdehyd (**6**, $n = 1$) in Methanol nach Zugabe von Alkalihydroxid orange. Das Lichtabsorptionsspektrum dieser Verbindung (Abbild. 3) zeigt in Methanol kein Maximum im sichtbaren Bereich. In methanolischer Natronlauge erscheint dagegen ein Maximum bei 400 μm sowie eine Schulter bei 475 μm .

Mit wachsender Konzentration an OH^- -Ionen erhöht sich die Intensität des Maximums um über eine Zehnerpotenz bei gleichzeitiger hypsochromer Verschiebung der Bande.



Abbild. 3. Lichtabsorptionsspektren des Kondensationsproduktes aus 2-Amino-thiophenol (1) und Malondialdehyd (6, $n = 1$) in Abhängigkeit von der OH^- -Ionenkonzentration

Dieses zunächst überraschende Ergebnis wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß 1,3-Dianile, im einfachsten Fall Malondialdehyd-dianil (9, $R = \text{H}$), nicht nur in Gestalt der Schiffschen Basen **9a**, sondern auch als tautomere konjugierte Enamine **9b**⁸⁾ vorliegen können. Im Falle eines *cis*-konfigurierten Dianils ist die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke in **9b** zwischen den beiden N-Atomen denkbar.



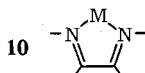
In 1 *n* methanol. NaOH liegt die längstwellige Absorptionsbande des Kondensationsproduktes aus 2-Amino-thiophenol (1) und Malondialdehyd (6, $n = 1$) bei 365 $m\mu$ ($\epsilon = 17000$, vgl. Abbild. 3). Lage und Intensität der Bande weisen darauf hin, daß das Molekül in alkalischem Medium ein ausgedehntes Konjugationssystem besitzt, also überwiegend in Gestalt eines Enamins (**9b**, $R = \text{S}^\ominus$) vorliegt. Das tautomere 1,3-Dianil **9** müßte wesentlich kürzerwellig absorbieren, denn in diesem Molekül unterbricht eine Methylengruppe die Konjugation der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen.

Ein entsprechendes Verhalten haben *Eistert* und *Haupter*⁸⁾ am Malondialdehyd-dianil (**9**, R = H) und *Haefelinger*⁹⁾ am Malondialdehyd-bis-[2-hydroxy-anil] (**9**, R = OH) bereits in mineral-saurer bzw. neutraler methanolischer Lösung nachgewiesen. Demnach liegt Malondialdehyd-bis-[2-hydroxy-anil] in neutralem Methanol vorwiegend als Enamin **9b** (R = OH) vor.

Chelate der Dicarboxyl-bis-[2-mercapto-anile]

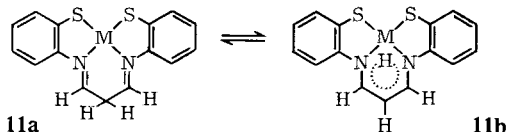
Methanolische Lösungen der aus 2-Amino-thiophenol (**1**) und Glyoxal (**2**, R = R' = H), Methylglyoxal (**2**, R = CH₃, R' = H) und Diacetyl (R = R' = CH₃) entstehenden Verbindungen reagieren mit Metall-Ionen der zweiten Nebengruppe des Periodensystems unter Bildung schwerlöslicher tieferer bis violetter Chelate. Diese Komplexbildung hat man so zu verstehen, daß in neutraler methanolischer Lösung die schwefelaffinen Zink-, Cadmium- und Quecksilber(II)-Ionen die Umlagerung der heterocyclischen Formen **4** zu den offenkettigen 1.2-Dicarboxyl-bis-[2-mercapto-anil]-Dianionen **3a** katalysieren: Das geringfügig in der Lösung vorliegende Dianion wird zum Komplex **5** umgesetzt und auf diese Weise dem Gleichgewicht entzogen.

Die auffallend tiefe Farbe dieser Chelate wird auf den in sich und zum Benzolring konjugierten fünfgliedrigen Metall- α -diimin-Chelatring **10** zurückgeführt^{1,10)}. Wenn diese auf die Chelate des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils] übertragbare These stimmt, so muß die tiefe Farbe der 1.2-Dicarboxyl-bis-[2-mercapto-anil]-Chelate verschwinden, sofern die Konjugation der C=N-Doppelbindungen im Metall- α -diimin-Chelatring durch Einbau von Methylengruppen blockiert wird.



Die hierzu durchgeführten Versuche scheinen diese These zu stützen. Die aus 2-Amino-thiophenol (**1**) und Malondialdehyd (**6**, n = 1) entstehende Verbindung ergibt mit Cadmium(II)-acetat einen orangefarbenen Komplex, den man nach der Analyse als Malondialdehyd-bis-[2-mercapto-anil]-cadmium (**11**) formulieren kann. Der ausgehend von Succindialdehyd (**6**, n = 2) sich bildende Niederschlag ist sogar weiß.

Die Farbe des Malondialdehyd-bis-[2-mercapto-anil]-cadmium-Komplexes rührt wohl daher, daß dieses Chelat infolge der beschriebenen Dianil-Enamin-Tautomerie (**9a** und **b**) doch noch ein ausgedehntes Konjugationssystem mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke darstellt:



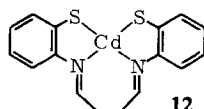
8) *B. Eistert* und *F. Haupter*, Chem. Ber. **93**, 264 (1960).

9) *G. Haefelinger*, Dissertat., Univ. Tübingen 1965.

10) *P. Krumholz*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2163 (1953).

Diese Annahme stützt sich auf das IR-Spektrum. Da die Substanz nach der Analyse kein Wasser enthält, ist die breite Absorption bei 3280/cm einer NH-Valenzschwingung zuzuordnen, deren Bandenverbreiterung hier in erster Linie auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke (**11b**) zurückgeht.

Eine derartige Tautomerie unter Bildung eines ausgedehnten konjugierten Systems wird erschwert, sobald die Anzahl der Methylengruppen zwischen den C=N-Doppelbindungen in **9** größer als 1 ist. Infolgedessen ist Succindialdehyd-bis-[2-mercapto-anil]-cadmium (**12**) farblos.



Wie die Tabelle zeigt, liegen die längstwelligen Absorptionsbanden der 1,2-Dicarbonyl-bis-[2-mercapto-anil]-Komplexe im gleichen Bereich wie die Maxima der von *Krumholz*¹⁰) beschriebenen Eisen(II)- α -diimin-Chelate. Daraus folgt, daß beide Chelattypen dasselbe Elektronenanregungssystem des Metall- α -diimin-Chelatringes **10** verkörpern.

Dieser stabile Chelatring **10** erregt erhebliches theoretisches Interesse, denn zwei Elektronen des Zentral-Ions würden mit den beiden π -Elektronenpaaren der C=N-Doppelbindungen ein π -Elektronensextett bilden. Bei ebener Anordnung der Ringglieder wäre somit ein cyclisch konjugiertes System im Sinne der Hückel-Regel denkbar. Tatsächlich läßt sich ein solches aromatisches Verhalten des Chelatringes **10** mit der Kernresonanz nahelegen¹¹⁾.

Längstwellige Lichtabsorptionsmaxima von 1,2-Dicarbonyl-bis-[2-mercapto-anil]- (**5**) und α -Diimin-Chelaten (**10**)

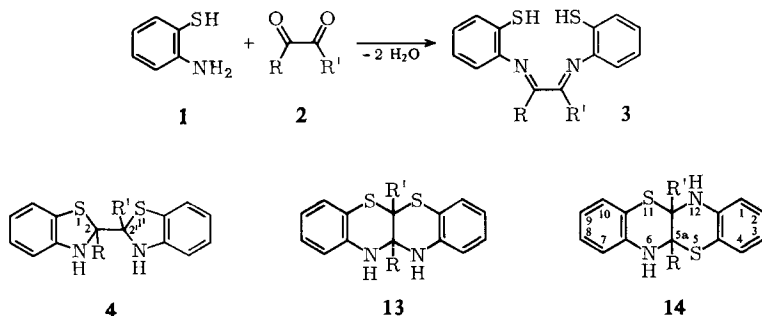
Komplex	λ_{\max}	molare Extinktion	Lösungsmittel
Glyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-Zn	585	2950	Pyridin
Glyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-Cd	562	3600	Dimethylformamid
Glyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-Hg	558	3300	Pyridin
Methylglyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-Zn	549	2850	Pyridin
Methylglyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-Cd	505	3550	Dimethylformamid
Methylglyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-Hg	442	2000	Pyridin
Diacetyl-bis-[2-mercapto-anil]-Zn	505	2000	Pyridin
Diacetyl-bis-[2-mercapto-anil]-Cd	454	3350	Dimethylformamid
Diacetyl-bis-[2-mercapto-anil]-Hg	382	1550	Pyridin
Tris-[glyoxal-bis-methylimin]-Fe ^{II} ¹⁰⁾	550	7500	Methanol
Tris-[diacetyl-bis-methylimin]-Fe ^{II} ¹⁰⁾	558	8800	Methanol
Tris-[2-iminomethyl-pyridin]-Fe ^{II}	556	4800	Methanol
Tris-[2,2'-bipyridyl]-Fe ^{II} ¹⁰⁾	518	8800	Methanol
Tris-[o-phenanthrolin]-Fe ^{II} ¹⁰⁾	504	10200	Methanol

¹¹⁾ E. Bayer, E. Breitmaier und V. Schurig, Chem. Ber. **101**, 1594 (1968), nachstehend.

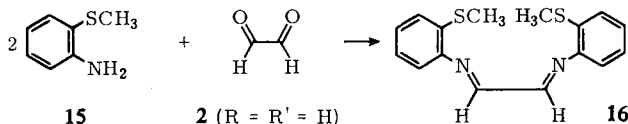
Auch mit den redoxaktiven Ionen der ersten Nebengruppe Ag^{\oplus} , $\text{Cu}^{2\oplus}$ und $\text{Au}^{3\oplus}$ bilden sich primär tiefgefärbte Chelate. Diese lassen sich jedoch nicht in analysenreiner Form isolieren, da sekundäre Redoxreaktionen mit den Komplexbildnern ablaufen, so daß die Komplexe mit den Edelmetallen sowie Oxydationsprodukten des Chelatbildners verunreinigt sind. Diese Sekundärreaktion ist auch ein weiterer Grund für die extreme Selektivität der makromolekularen Komplexbildner für das redoxaktivste Gold(III)-Ion.

Struktur der Kondensate aus 2-Amino-thiophenol und 1,2-Dicarbonylverbindungen

Wir haben bisher ohne Beweisführung angenommen, daß sich bei der Kondensation von 2-Amino-thiophenol (**1**) und 1,2-Dicarbonylverbindungen (**2**) 2,2'-Bibenzothiazolinylyle (**4**) bilden. Grundsätzlich kann diese Reaktion jedoch nicht nur zu den Schiffischen Basen **3** und 2,2'-Bibenzothiazolinylylen **4**, sondern auch zu sechsgliedrigen Heterocyclen **13** und **14** führen. Diese Verbindungen könnten sogar nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen.

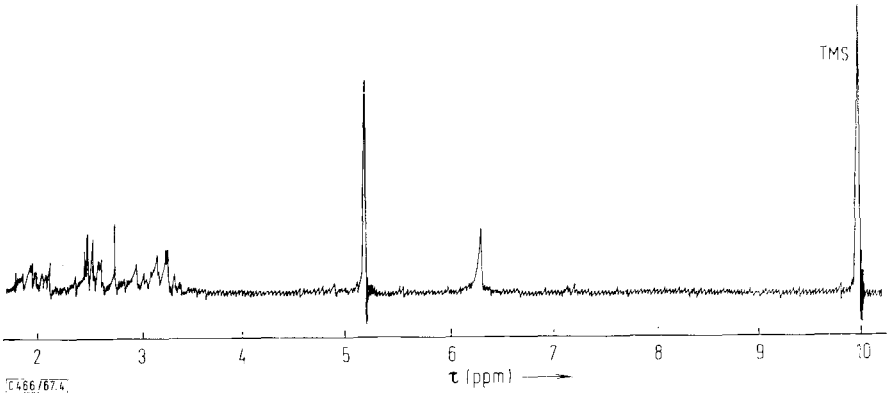


Die offenkettig durchkonjugierte Dianilstruktur **3** läßt sich spektroskopisch abschließen: Bei der Kondensation von 2-Amino-thioanisol (**15**) mit Glyoxal (**2**, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) können die heterocyclischen Formen **4**, **13** und **14** nicht gebildet werden. Der entstehende durchkonjugierte GBMA-Dimethyläther (**16**) ist erwartungsgemäß gelb mit einer langwelligen Lichtabsorptionsbande bei $400 \text{ m}\mu$ (Abbild. 1), während das Reaktionsprodukt aus Glyoxal (**2**, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) und 2-Amino-thiophenol (**1**) bei $320 \text{ m}\mu$ absorbiert und die Absorption der Dianilstruktur erst bei der Umlagerung auftritt. Im IR-Spektrum von **16** fehlt die für alle Kondensationsprodukte aus **1** und Dicarbonylverbindungen **2**, **6** charakteristische NH-Bande bei $3400/\text{cm}$. Diese NH-Valenzschwingung ist ein Merkmal aller möglichen heterocyclischen Strukturen **4**, **13** und **14**, deren Schwingungssysteme so ähnlich sind, daß die IR-Spektren keine weitere Unterscheidung gestatten.

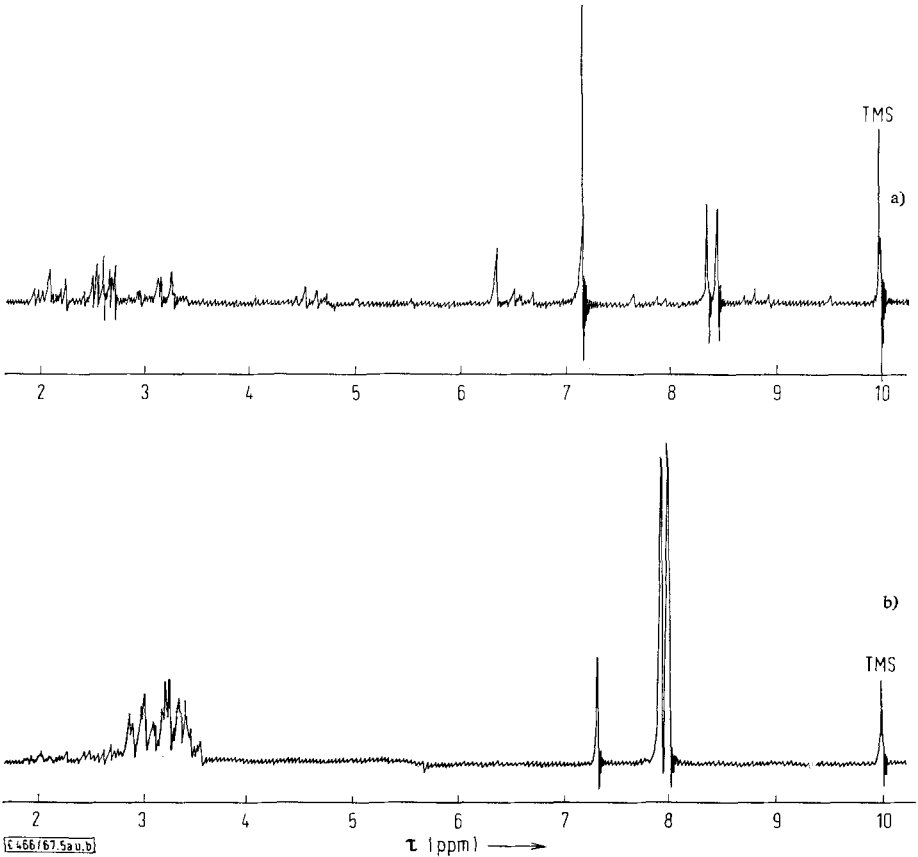


Die Oxydation des Kondensationsproduktes aus Glyoxal (**2**, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) und **1** liefert 2,2'-Bibenzothiazolyl^{7, 12)}. Dieser Befund scheint die 2,2'-Bibenzothiazolinylyl-

¹²⁾ A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 1223 (1880).



Abbild. 4. ^1H -NMR-Spektrum des Kondensationsproduktes aus 2-Amino-thiophenol und Glyoxal in Deuteriochloroform



Abbild. 5. ^1H -NMR-Spektrum des Kondensationsproduktes aus 2-Amino-thiophenol und Diacetyl. a) in Deuteriochloroform, b) in Pentadeuteropyridin

Struktur **4** zu stützen⁷⁾. Trotzdem liegt es angesichts der nachgewiesenen Thiazolinyll-Mercaptoanil-Umlagerung nahe, daß sich die Fünfringheterocyclen **4** in geeigneten Lösungsmitteln zu den Mercaptoanilen **3** öffnen, über die sich die Umlagerung in eine Sechsringform **14** vollziehen könnte. Über die somit möglichen Gleichgewichte sollte die NMR-Spektroskopie weitere Auskunft geben können.

Sowohl 2,2'-Bibenzothiazolinyll (**4**, $R = R' = H$) als auch Tetrahydro-benzothiazino-benzothiazin **14** ($R = R' = H$) müßten je ein NMR-Signal für die chemisch identischen Brückenkopfprotonen aufweisen. Dagegen erwartet man für die chemisch verschiedenen Brückenkopfprotonen in **13** ($R = R' = H$) ein AX-System mit zwei Dubletts oder ein AB-System. Das ¹H-NMR-Spektrum des Kondensates aus 2-Amino-thiophenol (**1**) und Glyoxal (**2**, $R = R' = H$) zeigt ein Singulett bei $\tau = 5.2$ (Abbild. 4). Damit scheidet Struktur **13** aus.

Überraschenderweise zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Kondensationsproduktes aus 2-Amino-thiophenol (**1**) und Diacetyl (**2**, $R = R' = CH_3$) in Deuteriochloroform nicht nur ein Signal, wie es für die chemisch gleichen Methylprotonen entsprechend **4** und **14** ($R = R' = CH_3$) erwartet wird, sondern drei Signale bei $\tau = 7.17, 8.34$ und 8.45 mit dem relativen Intensitätsverhältnis 4:1:1 (Abbild. 5a). Diese Verbindung scheint daher in Chloroform aus drei miteinander im Gleichgewicht stehenden Komponenten zu bestehen. Dieses Gleichgewicht stellt sich im Zeitmaß der Kernresonanz langsam ein und ist auf die Seite der Komponente verlagert, deren Methylsignal die höchste Intensität aufweist.

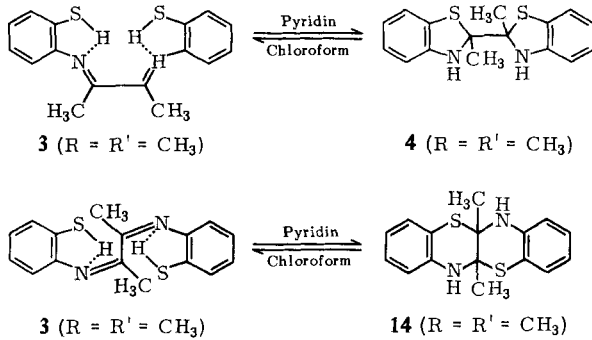
Die beiden dicht beieinander liegenden Signale bei $\tau = 8.34$ und 8.45 entsprechen zwei Komponenten, deren Methylgruppen sich in einem ähnlichen Bindungszustand befinden. Die zu diskutierenden Strukturen **4** ($R = R' = CH_3$) und **14** ($R = R' = CH_3$) enthalten in 2,2'- bzw. 5a.11a-Stellung je zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Infolgedessen können beide Strukturen in *meso*- und *racem*-Form vorliegen. Zusätzlich besteht im Bibenzothiazolinyll **4** die Möglichkeit freier Rotation um die Äthanbindung. Da die Aktivierungsenergie der Rotation jedoch sehr gering ist, wandeln sich die Rotameren im Zeitmaß der Kernresonanz zu schnell um, so daß für sie keine getrennten Signale beobachtet werden können. Damit ergeben sich folgende Möglichkeiten der Deutung, zwischen denen nicht zu unterscheiden ist:

Die beiden Methylsignale bei $\tau = 8.34$ und 8.45 entsprechen

- meso*- und *racem*-Form des 2,2'-Dimethyl-2,2'-bibenzothiazolinylls (**4**, $R = R' = CH_3$)
- meso*- und *racem*-Form des 5a.11a-Dimethyl-5a.6.11a.12-tetrahydro-[1.4]benzothiazino[3.2-*b*][1.4]benzothiazins (**14**, $R = R' = CH_3$)
- dem Gemisch aus **4** und **14** ($R = R' = CH_3$), beide in *meso*- und *racem*-Form.

Aufgrund ihrer chemischen Verschiebung müssen die Methylgruppen der Hauptkomponenten des Gleichgewichtes in einem Bindungszustand vorliegen, der sich von dem der cyclischen Formen **4** und **14** wesentlich unterscheidet. Der τ -Wert des Signals von 7.17 ppm spricht für die Bindung der Methylgruppe an ein sp²-hybridisiertes Kohlenstoffatom, zum Beispiel in einem Azomethin. So liegt das Signal der Methylprotonen des Diacetyldioxims in Deuteriochloroform bei $\tau = 7.6$ ¹³⁾. Berücksicht-

¹³⁾ High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra Catalog 1, Varian-Associates, Palo Alto, Calif., USA.



sichtigt man zusätzlich den Einfluß der Phenylgruppe, so paßt der gefundene τ -Wert von 7.17 recht gut zu der Struktur des Diacetyl-bis-[2-mercapto-anils] (**3**, $R = R' = \text{CH}_3$), dessen SH-Gruppen sich beim Übergang in die cyclischen Strukturen **4** und **14** an die C=N-Doppelbindungen addieren. Damit im Einklang steht die aus der Chelatbildung gefolgte Thiazoliny-Mercaptoanil-Umlagerung.

Unter dem Einfluß der Methylgruppen scheinen sich die Ringe **4** und **14** leichter zu öffnen, da das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kondensationsproduktes aus 2-Amino-thiophenol und Glyoxal in Deuteriochloroform nur ein Singulett für die Brückenkopfprotonen gemäß **4** ($R = R' = \text{H}$) oder **14** ($R = R' = \text{H}$) zeigt (Abbild. 4). Mißt man das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kondensationsproduktes aus 2-Amino-thiophenol (**1**) und Diacetyl (**2**, $R = R' = \text{CH}_3$) in Pentadeuteropyridin (Abbild. 5b), so kehren sich die Signalintensitäten um, und das NH-Protonensignal verschiebt sich unter Verbreiterung von $\tau = 6.3$ nach 5.2 zum tieferen Feld hin, wie ein Vergleich mit Abbild. 5a zeigt. Diese starke Assoziationsverschiebung deutet auf Wasserstoffbrücken zu Lösungsmitteln hin, die Donatoreigenschaften haben¹⁴⁾. Da die NH-Gruppe stärkere Wasserstoffbrücken bildet als die SH-Gruppe, verlagert sich das Gleichgewicht in Pyridin zugunsten der stärkeren Wasserstoffbrückenbildner, also auf die Seite der cyclischen Formen **4** und **14**.

Es ist somit nicht möglich, auf den beschriebenen Wegen die 2,2'-Bibenzothiazoliny-Struktur **4** zu beweisen. Ähnliche Schwierigkeiten der Strukturzuordnung treten bei den aus 2-Amino-thiophenol (**1**) und 1,3- sowie 1,4-Dialdehyden (**6**) entstehenden Produkten auf. Die Deutung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen. Bibenzothiazoliny-**4** und Tetrahydro-benzothiazinobenzothiazine **14** sind a priori gleich wahrscheinlich und UV-, IR- sowie NMR-spektroskopisch schwierig zu unterscheiden. Beide Verbindungstypen sind zur Umlagerung in die chelatbildende Schiffsche Base befähigt und daher als maskierte Chelatbildner anzusehen.

Wir danken Herrn Dozent Dr. H. Brune (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe) für wertvolle Hinweise zur Deutung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁴⁾ H. Suhr, J. mol. Physics **6**, 153 (1963).

Beschreibung der Versuche

Infrarotspektren: Gerät Perkin-Elmer-021, 1.5 mg Substanz/300 mg Kaliumbromid.

Lichtabsorptionsspektren: Zeiss PMQ II-Einstrahl-Spektralphotometer. Die Lösungsmittel und Konzentrationen können den Spektren und der Tabelle entnommen werden.

Kernresonanzspektren: Varian-A-60 A-NMR-Spektrometer. Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Substanzen bei 50° in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als internem Standard bei 60 MHz aufgenommen.

Reaktion von 2-Amino-thiophenol (1) mit aliphatischen 1,2-Dicarbonylverbindungen

Kondensation mit Glyoxal^{1,5,7} zu 2,2'-Bibenzothiazolinyl (4, R = R' = H) bzw. 5a.6.11a.12-Tetrahydro-[1.4]benzothiazino[3.2-b][1.4]benzothiazin (14, R = R' = H): 62.5 g (0.5 Mol) 2-Amino-thiophenol werden unter Einleiten von Stickstoff in 300 ccm Methanol gelöst, unter Rühren zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 40 g 40proz. wäbr. Glyoxal-Lösung versetzt. Nach 2stdg. Rühren unter Rückfluß und anschließendem Abkühlenlassen auf 20° wird der blaßgelbe Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, und zweimal aus Pyridin/Wasser (10 : 1, v : v) umkristallisiert. Mit Äther wird weitgehend pyridinfrei gewaschen und 12 Std. bei 20°/0.05 Torr über P₄O₁₀ getrocknet. Farblose Kristalle vom Schmp. 150–151°. Ausb. 45 g (66%).

C₁₄H₁₂N₂S₂ (272.4) Ber. C 61.76 H 4.44 N 10.29 S 23.5
 Gef. C 61.7 H 4.5 N 10.3 S 24.3
 Mol.-Gew. 261 (kryoskop. in 1,4-Dioxan)

Kondensation mit Methylglyoxal zu 2-Methyl-2,2'-bibenzothiazolinyl (4, R = CH₃, R' = H) bzw. 5a-Methyl-5a.6.11a.12-tetrahydro-[1.4]benzothiazino[3.2-b][1.4]benzothiazin (14, R = CH₃, R' = H): 25.0 g (0.2 Mol) 2-Amino-thiophenol werden unter Stickstoff in 75 ccm Methanol gelöst, zum Sieden erhitzt, gerührt und tropfenweise mit 18 g 39proz. wäbr. Methylglyoxal-Lösung versetzt. Danach wird unter Rühren auf 0° abgekühlt, der blaßgelbe Niederschlag von der bräunlichen Lösung abgesaugt, mit Äther reinweiß gewaschen und aus Pyridin/Äthanol/Wasser (1 : 1 : 1) kristallisiert. Man wäscht mit Äther weitgehend pyridinfrei und trocknet 12 Std. bei 20°/0.05 Torr über P₄O₁₀. Farblose Nadeln vom Schmp. 179–180°. Ausb. 16.2 g (56.5%).

C₁₅H₁₄N₂S₂ (286.4) Ber. C 62.84 H 4.95 N 9.78 S 22.39
 Gef. C 62.92 H 4.97 N 9.72 S 22.45
 Mol.-Gew. 338 (kryoskop. in 1,4-Dioxan)

Kondensation mit Diacetyl⁷⁾ zu 2,2'-Dimethyl-2,2'-bibenzothiazolinyl (4, R = R' = CH₃) bzw. 5a.11a-Dimethyl-5a.6.11a.12-tetrahydro-[1.4]benzothiazino[3.2-b][1.4]benzothiazin (14, R = R' = CH₃): 25 g (0.2 Mol) 2-Amino-thiophenol werden unter Stickstoff in 75 ccm Methanol gelöst, zum Sieden erhitzt, gerührt und tropfenweise mit 9 g (0.15 Mol) Diacetyl versetzt, 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und dann 24 Std. bei 0° stehengelassen. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und zweimal aus 1,4-Dioxan/Wasser (2 : 1) oder aus Essigester umkristallisiert. Die Kristalle werden mit Äther gewaschen und zur Analyse kurz bei 20°/0.05 Torr über P₄O₁₀ getrocknet. Das Präparat ist unter Äther mehrere Wochen haltbar. Nach längerem Stehenlassen an der Luft zersetzt es sich unter Bildung eines übelriechenden braunen Öls. Farblose Kristalle vom Schmp. 149–150°. Ausb. 24 g (80%).

C₁₆H₁₆N₂S₂ (300.5) Ber. C 63.96 H 5.37 N 9.33 S 21.35
 Gef. C 61.95 H 4.97 N 8.46 S 20.46

Kondensation von 2-Amino-thiophenol (1) mit 1.3- und 1.4-Dialdehyden

Kondensation mit Malondialdehyd zu Bis-[benzothiazoliny-(2)]-methan (8, $n = 1$) bzw. Isomerem 7, $n = 1$: 12.5 g (0.1 Mol) 2-Amino-thiophenol in 5 ccm Eisessig werden mit 17.4 g (0.1 Mol) β -Äthoxy-acrolein-diäthylacetal, dargestellt nach Price und Moos¹⁵⁾, auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, bis nach etwa 5 Min. die Farbe des Gemisches von Rot nach Gelb umgeschlagen hat. Nach 24stdg. Stehenlassen bei 0° wird der blaßgelbe Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus der 50fachen Gewichtsmenge 80proz. wäbr. Äthanol umkristallisiert (12 Stdn. Trocknen bei 20°/0.05 Torr). Kühl gelagert ist die Substanz lange haltbar, in der Wärme zersetzt sie sich nach einigen Tagen unter Bildung einer gelben klebrigen Masse. Gelblichweiße Kristalle vom Schmp. 139–140°. Ausb. 2 g (14%).

$C_{15}H_{14}N_2S_2$ (286.4) Ber. C 62.84 H 4.95 N 9.78 S 22.39
Gef. C 63.26 H 4.89 N 9.66 S 22.65
Mol.-Gew. 266 (kryoskop. in Benzol)

Kondensation mit Succindialdehyd zu 1.2-Bis-[benzothiazoliny-(2)]-äthan (8, $n = 2$) bzw. Isomerem 7, $n = 2$: 16 g (0.1 Mol) 2.5-Diäthoxy-tetrahydrofuran, dargestellt nach Fakstorp, Raleigh und Schniepp¹⁶⁾, werden mit 80 ccm 0.6*n* HCl 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die stechend riechende gelbe Lösung mit Natriumhydrogencarbonat bis pH 6.5 versetzt. Nach Sättigen mit Natriumsulfat wird die Lösung fünfmal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Der Extrakt wird nach Trocknen mit Natriumsulfat und Filtrieren i. Vak. auf etwa 30 ccm eingengt. Die erhaltene konzentrierte ätherische Lösung des Succindialdehyds läßt man unter Stickstoff, Rühren und Rückflußerhitzen in eine Lösung von 12.5 g (0.1 Mol) 2-Amino-thiophenol in 50 ccm Methanol tropfen. Anschließend wird die gelbe bis orangefarbene Lösung 10 Min. unter Rückfluß gerührt, dann auf 0° abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit Äther weiß gewaschen. Ausb. 9 g (60%). Aus Äthanol nach 12 Stdn. Trocknen bei 20°/0.05 Torr über P_4O_{10} farblose Schuppen vom Schmp. 123 bis 124°.

$C_{16}H_{16}N_2S_2$ (300.5) Ber. C 63.96 H 5.37 N 9.33 S 21.35
Gef. C 64.22 H 5.23 N 9.24 S 21.30
Mol.-Gew. 305 (kryoskop. in Benzol)

2-Methylmercapto-anilin (2-Amino-thioanisol) (15): 60 g (1.5 Mol) Natriumhydroxid werden in 100 ccm dest. Wasser gelöst, 100 ccm Methanol zugesetzt und unter Einleiten von Stickstoff und Rühren tropfenweise mit 62.6 g (0.5 Mol) 2-Amino-thiophenol versetzt. Danach werden bei 30–40° unter Rühren und Einleiten von Stickstoff tropfenweise 70 g frisch dest. Dimethylsulfat zugesetzt, 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann auf 20° abgekühlt. Nach Absaugen des Niederschlages wird das Filtrat ausgeäthert, bis die äther. Phase nur noch blaßgelb ist. Der rotviolette Extrakt wird nach Trocknen mit Calciumchlorid und Filtrieren destilliert, bis der Sdp. auf 65° gestiegen ist. Den öligen rotvioletten Rückstand destilliert man i. Wasserstrahlvak. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₃₆ 141.5–143°. Ausb. 40 g (54%).

C_7H_9NS (139.2) Ber. C 60.40 H 6.48 N 10.06 S 23.05
Gef. C 60.47 H 6.49 N 9.93 S 22.91

Glyoxal-bis-[2-methylmercapto-anil] (GBMA-Dimethylthioäther) (16): 13.9 g (0.1 Mol) 15 werden in 50 ccm Methanol im Sieden unter Rühren tropfenweise mit 4 g 40proz. wäbr. Glyoxal-Lösung versetzt. Nach 2stdg. Rühren und Erhitzen unter Rückfluß haben sich orangegelbe Kristalle abgeschieden. Nach Abkühlen auf 0° wird abgesaugt und mit Äther

¹⁵⁾ R. W. Price und A. Moos, J. Amer. chem. Soc. **67**, 207 (1945).

¹⁶⁾ J. Fakstorp, D. Raleigh und L. E. Schniepp, J. Amer. chem. Soc. **72**, 873 (1950).

gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Ausb. 7.5 g (50%), aus Pyridin (Waschen mit Äther und 12 Stdn. Trocknen bei 20°/0.05 Torr über P₄O₁₀) orangefelbe Nadeln vom Schmp. 227–228° (Zers. unter Rotfärbung).

C₁₆H₁₆N₂S₂ (300.5) Ber. C 64.05 H 5.37 N 9.33 S 21.34
Gef. C 63.55 H 5.80 N 9.25 S 21.41

Mercaptoanil-Chelate

Glyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-Chelate aus 2,2'-Bibenzothiazolinyl (4, R = R' = H)

439.0 mg (2 mMol) Zinkacetat p.a. (Zn(CH₃CO₂)₂ + H₂O), 533.0 mg (2 mMol) Cadmiumacetat p.a. (Cd(CH₃CO₂)₂ + 2 H₂O) und 637.4 mg (2 mMol) Quecksilber(II)-acetat p.a. (Hg(CH₃CO₂)₂) werden in je 30 ccm Methanol p.a. gelöst.

Diese Metallsalz-Lösungen läßt man unter Stickstoff und Rühren in siedende Lösungen von 544 mg (2 mMol) dreimal aus Pyridin/Wasser (10:1) umkristallisiertem 2,2'-Bibenzothiazolinyl in 300 ccm Methanol p.a. tropfen. Anschließend wird 1/2 Stde. unter Stickstoff und Rückfluß gerührt. Dann saugt man die roten bis violetten Komplexe von den noch heißen farblosen Reaktionslösungen ab, wäscht sie mit Methanol sowie Äther und trocknet zur Analyse 12 Stdn. bei 20°/0.2–0.5 Torr über P₄O₁₀.

Glyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-zink: Ausb. 410 mg (61%), violett, löslich in Pyridin mit blauvioletter Farbe.

ZnC₁₄H₁₀N₂S₂ (335.8) Ber. C 50.12 H 3.04 N 8.35 S 19.10 Zn 19.47
Gef. C 49.80 H 3.31 N 8.20 S 19.32 Zn 19.10

Glyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-cadmium: Ausb. 460 mg (60%), violett, löslich in Pyridin mit rotvioletter Farbe.

CdC₁₄H₁₀N₂S₂ (382.8) Ber. C 43.92 H 2.64 Cd 29.38 N 7.32 S 16.73
Gef. C 44.30 H 2.73 Cd 29.30 N 6.90 S 16.30

Glyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-quecksilber(II): Ausb. 590 mg (62.5%), karminrot, löslich in Pyridin mit roter Farbe.

HgC₁₄H₁₀N₂S₂ (471.0) Ber. C 35.72 H 2.16 Hg 42.62 N 5.95 S 13.20
Gef. C 37.10 H 2.60 Hg 40.90 N 5.50 S 13.40

Methylglyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-Chelate aus 2-Methyl-2,2'-bibenzothiazolinyl (4, R = CH₃, R' = H)

Die Metallsalzlösungen werden wie vorstehend in siedende Lösungen von je 573 mg (2 mMol) reinstem 2-Methyl-2,2'-bibenzothiazolinyl in je 150 ccm Methanol p.a. getropft. Die dabei entstehenden Komplexe werden wie die GBMA-Chelate aufgearbeitet und getrocknet.

Methylglyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-zink: Ausb. 480 mg (68.5%), rotviolett, löslich in Pyridin mit violetter Farbe.

ZnC₁₅H₁₂N₂S₂ (349.8) Ber. C 51.54 H 3.46 N 8.03 S 18.37 Zn 18.69
Gef. C 51.53 H 3.82 N 8.10 S 18.06 Zn 18.80

Methylglyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-cadmium: Ausb. 520 mg (65.5%), rotbraun, löslich in Pyridin mit rotvioletter Farbe.

CdC₁₅H₁₂N₂S₂ (396.8) Ber. C 45.44 H 3.05 Cd 28.31 N 7.07 S 16.14
Gef. C 45.64 H 3.19 Cd 28.20 N 7.13 S 15.96

Methylglyoxal-bis-[2-mercapto-anil]-quecksilber(II): Ausb. 580 mg (60%), himbeerrot, löslich in Pyridin mit roter Farbe.

HgC₁₅H₁₂N₂S₂ (485.0) Ber. C 37.16 H 2.49 Hg 41.41 N 5.78 S 13.20
Gef. C 37.36 H 2.74 Hg 40.20 N 6.16 S 12.93

Diacetyl-bis-[2-mercapto-anil]-Chelate aus 2,2'-Dimethyl-2,2'-bibenzothiazolinyll (4, R = R' = CH₃)

Die Metallsalzlösungen werden wie oben in siedende Lösungen von je 601 mg (2 mMol) frisch hergestelltem, reinem 2,2'-Dimethyl-2,2'-bibenzothiazolinyll in je 150 ccm Methanol p. a. getropft. Aufgearbeitet wird wie oben.

Diacetyl-bis-[2-mercapto-anil]-zink: Ausb. 650 mg (89%), rostrot, löslich in Pyridin mit kirschroter Farbe.

ZnC₁₆H₁₄N₂S₂ (363.8) Ber. C 52.84 H 3.88 N 7.71 S 17.64 Zn 17.94
Gef. C 51.77 H 3.78 N 7.13 S 15.74 Zn 17.50

Diacetyl-bis-[2-mercapto-anil]-cadmium: Ausb. 780 mg (95%), zinnoberrot, löslich in Pyridin mit zinnoberroter Farbe.

CdC₁₆H₁₄N₂S₂ (410.8) Ber. C 46.67 H 3.44 Cd 27.37 N 6.82 S 15.61
Gef. C 46.67 H 3.39 Cd 27.60 N 6.70 S 15.35

Diacetyl-bis-[2-mercapto-anil]-quecksilber(II): Ausb. 820 mg (82%), orangefarben, löslich in Pyridin mit oranger Farbe.

HgC₁₆H₁₄N₂S₂ (499.0) Ber. C 38.52 H 2.83 Hg 40.24 N 5.62 S 12.85
Gef. C 38.78 H 3.06 Hg 39.10 N 5.83 S 12.73

1.3- und 1.4-Dicarbonyl-bis-[2-mercapto-anil]-Chelate

Malondialdehyd-bis-[2-mercapto-anil]-cadmium (11): 1.43 g (5 mMol) *Bis-[benzothiazolinyll-(2)]-methan (8, n = 1)* werden in 100 ccm siedendem Methanol unter Stickstoff und Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0.134 g (5 mMol) *Cadmium(II)-acetat-dihydrat* in 5 ccm Methanol versetzt. Die feinkörnige orangefarbene Suspension wird i. Vak. auf etwa 10 ccm eingengt, mit 10 ccm Äther versetzt, 1 Stde. stehengelassen und dann abgesaugt. Nach 12 Stdn. Trocknen bei 20°/0.2–0.5 Torr über P₄O₁₀ Ausb. 0.8 g (40%) orangefarbenes feinkörniges Pulver.

CdC₁₅H₁₂N₂S₂ (396.8) Ber. C 45.44 H 3.05 Cd 28.31 N 7.70 S 16.14
Gef. C 43.69 H 2.96 Cd 28.60 N 7.20 S 16.52

Succindialdehyd-bis-[2-mercapto-anil]-cadmium (12): 1.5 g (5 mMol) *1.2-Bis-[benzothiazolinyll-(2)]-äthan (8, n = 2)* werden wie vorstehend mit *Cadmium(II)-acetat-dihydrat* umgesetzt. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol gründlich gewaschen und 12 Stdn. bei 20°/0.2–0.5 Torr über P₄O₁₀ getrocknet. Ausb. 1.5 g (73%) farblose Kristalle.

CdC₁₆H₁₄N₂S₂ (410.8) Ber. C 46.67 H 3.44 Cd 27.37 N 6.82 S 15.61
Gef. C 48.58 H 3.44 Cd 31.30 N 5.94 S 17.65

[466/67]