

Ernst Bayer und Eberhard Breitmaier

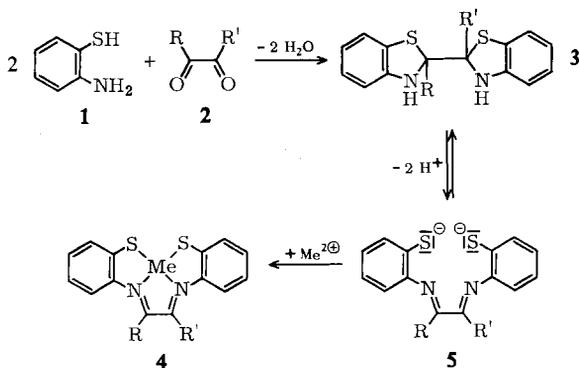
Bildungsweise und Reaktionen von 2-Aryl-2-aryl-benzothiazolinen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 8. August 1968)

Aromatische 1,2-Diketone kondensieren mit 2-Amino-thiophenol im Verhältnis 1 : 1 unter Bildung von 2-Aryl-2-aryl-benzothiazolinen. Diese reagieren in Eisessig unter β -Eliminierung aromatischer Aldehyde zu 2-Aryl-benzothiazolen, in alkoholischer Natronlauge mit Cadmium(II)-acetat zu Bis-[aryl-mono-(2-mercapto-anil)]-cadmium-Chelaten.

2-Amino-thiophenol (**1**) reagiert mit aliphatischen 1,2-Dicarbonylverbindungen **2** zu 2,2'-Bibenzothiazolinylen **3**, die sich in Gegenwart von Metallionen der zweiten Nebengruppe des Periodensystems zu den entsprechenden offenkettigen Schiffischen Basen **5** umlagern, um schließlich stabile Metallchelate **4** zu bilden¹⁻⁴.



Entsprechend sollten aromatische 1,2-Diketone mit 2-Amino-thiophenol zu 2,2'-Diaryl-2,2'-bibenzothiazolinylen (**3**, $\text{R} = \text{R}' = \text{Aryl}$) kondensieren. Über die Darstellung von **3** ($\text{R} = \text{R}' = \text{Phenyl}$) wurde von *Jadamus*, *Fernando* und *Freiser*⁵⁾ berichtet. Nach diesen Autoren führt die Kondensation von 2-Amino-thiophenol (**1**)

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

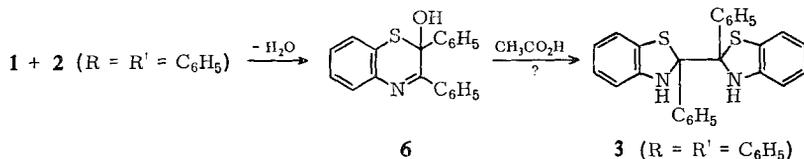
2) E. Bayer und Mitarbb., *Angew. Chem.* **76**, 76 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 325 (1964).

3) E. Bayer in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. **6/2**, S. 40, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1966.

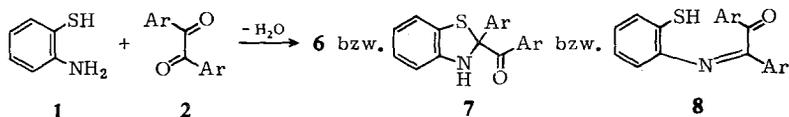
4) E. Bayer und E. Breitmaier, *Chem. Ber.* **101**, 1579 (1968).

5) H. Jadamus, Q. Fernando und H. Freiser, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3057 (1964).

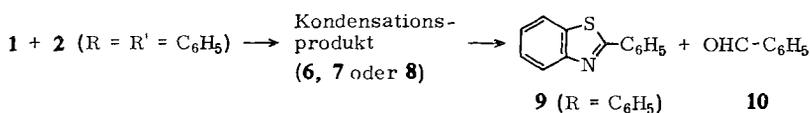
mit Benzil (**2**, $R = R' = \text{Phenyl}$) zu einem 1 : 1-Kondensationsprodukt der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}NOS$ und der Struktur eines 2,3-Diphenyl-2-hydroxy-1,4-benzothiazins (**6**). Gelöst in Eisessig soll diese Verbindung unter Rückflußerhitzen 2,2'-Diphenyl-2,2'-bibenzothiazolinyll (**3**, $R = R' = \text{Phenyl}$) ergeben:



Grundsätzlich kann die Kondensation von **1** mit einem Molekül aromatischem 1,2-Diketon (**2**, $R = R' = \text{Aryl}$) auch zur Bildung von 2-Aryl-2-aryl-benzothiazolinen (**7**) oder Aril-mono-[2-mercapto-anilen] (**8**) führen. Dementsprechend stehen für das Kondensationsprodukt drei Strukturen (**6**, **7** und **8**) zur Diskussion:



Als aromatische Diketone wurden α -Furil, 4,4'-Dichlor-, 4,4'-Dimethyl-, 4,4'-Dimethoxy-benzil und Benzil selbst eingesetzt. Ihre Kondensation mit 2-Amino-thiophenol (**1**) führt zu gelben, kristallinen Verbindungen, die in Eisessig nach mehrstündigem Rückflußerhitzen in aromatische Aldehyde und 2-Aryl-benzothiazole übergehen. So ergibt das Kondensationsprodukt aus Benzil und 2-Amino-thiophenol unter diesen Bedingungen 2-Phenyl-benzothiazol (**9**) und Benzaldehyd (**10**), der als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen werden kann⁶⁾.



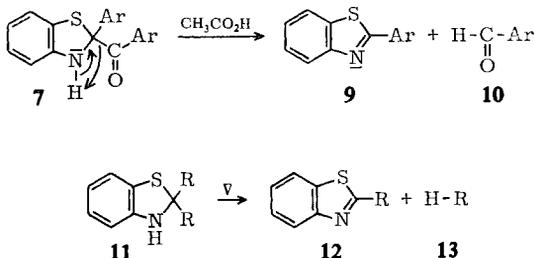
Der Schmelzpunkt und die spektroskopischen Daten des 2-Phenyl-benzothiazols (**9**, $R = C_6H_5$) stimmen mit den Daten des vermeintlichen 2,2'-Diphenyl-2,2'-bibenzothiazolinylls⁵⁾ genau überein⁶⁾. Infolgedessen kann 2,2'-Diphenyl-2,2'-bibenzothiazolinyll (**3**, $R = R' = C_6H_5$) nicht auf die von *Jadamus*, *Fernando* und *Freiser*⁵⁾ angegebene Weise dargestellt werden⁶⁾.

Die Reaktion der Kondensationsprodukte in Eisessig unter Bildung von 2-Aryl-benzothiazolen und aromatischen Aldehyden stützt die 2-Aryl-2-aryl-benzothiazolin-Struktur **7**: In Analogie zu der starken Bildungstendenz des quasiaromatischen Thiazolinsystems bei der von *Elderfield* und *Clenachan*⁷⁾ beschriebenen β -Eliminierung von Kohlenwasserstoffen **13** durch Pyrolyse von 2,2-Dialkyl-benzothiazolinen **11**

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

⁷⁾ R. C. Elderfield und E. C. McClenachan, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1982 (1960).

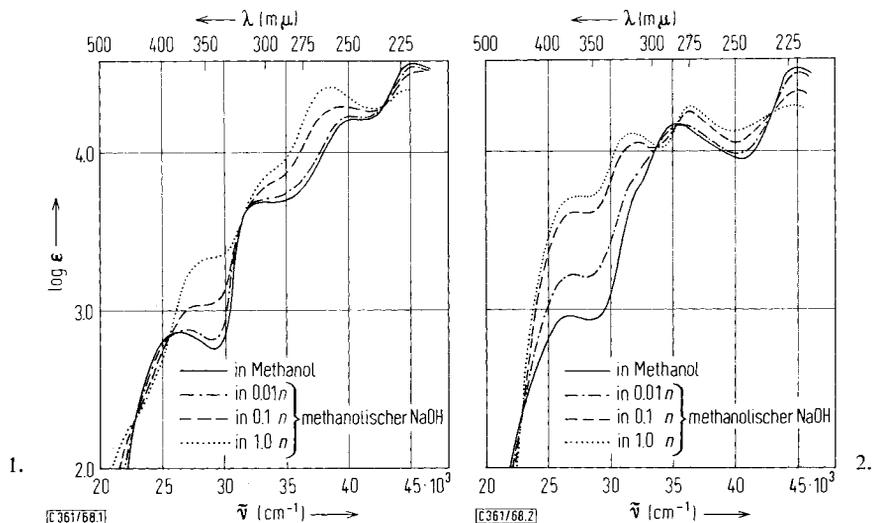
unter Bildung von 2-Alkyl-benzothiazolen **12** können 2-Aryl-2-aryl-benzothiazoline **7** aromatische Aldehyde **10** unter Bildung von 2-Aryl-benzothiazolen **9** eliminieren:



Außer dieser β -Eliminierung liefern die IR-Spektren eine weitere Stütze für die 2-Aryl-2-aryl-benzothiazolin-Struktur **7**: Während in dem für $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen charakteristischen Bereich zwischen 1500 und 1600/ cm keine Bande auftritt, wie man für Struktur **6** erwartet, erscheint eine NH -Absorption um 3330/ cm und eine Carbonylbande um 1670/ cm (Tab. 1).

Methanolische Lösungen von 2-Aryl-2-aryl-benzothiazolinen (**7**) schlagen auf Zusatz von methanolischer Natronlauge von Gelb nach Rot um. Die Lichtabsorptionsspektren verdeutlichen dieses Verhalten:

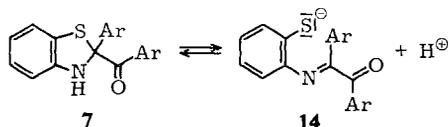
Mit zunehmender Konzentration an Hydroxid nehmen die Intensitäten der Maxima im langwelligen Bereich zu, und die Absorptionskurven durchlaufen isosbestische Punkte. Abbild. 1 und 2 zeigen dieses Verhalten für 2-Phenyl-2-benzoyl- und 2- α -Furyl-2- α -furoyl-benzothiazolin (**7**, $\text{Ar} = \text{Phenyl-}$ und α -Furyl-).



Abbild. 1. Lichtabsorptionsspektren von 2-Phenyl-2-benzoyl-benzothiazolin (**7**, $\text{Ar} = \text{Phenyl-}$) in methanolischer Natronlauge verschiedener Konzentration

Abbild. 2. Lichtabsorptionsspektren von 2- α -Furyl-2- α -furoyl-benzothiazolin (**7**, $\text{Ar} = \alpha$ -Furyl-) in methanolischer Natronlauge verschiedener Konzentration

Die Intensitätszunahme der langwelligen Maxima mit zunehmender Konzentration an Hydroxid ist analog zur Thiazoliny-Mercaptoanil-Umlagerung⁴⁾ eine Folge der Konzentrationszunahme des durchkonjugierten Aril-mono-[2-mercapto-anil]-Anions **14**:

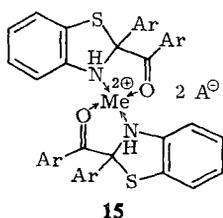
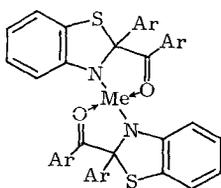
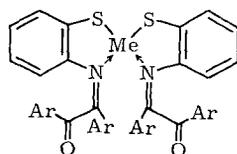


Die isosbestischen Punkte deuten auf ein Gleichgewicht zwischen der heterocyclischen Form **7** und der durchkonjugierten Schiffischen Base **14** hin. Mit wachsender Konzentration an OH⁻-Ionen verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Anions. Infolgedessen nimmt die Intensität der langwelligen Maxima zu. Die Umlagerung zur Schiffischen Base wird auch durch die Isolierung von Arilen bei der Aufarbeitung des nach der Eliminierung von Phenylbenzthiazolen erhaltenen Reaktionsgemisches gestützt.

Tab. 1. Kondensations- und β -Eliminierungsprodukte der Reaktion von 2-Amino-thiophenol mit aromatischen 1.2-Dicarbonylverbindungen

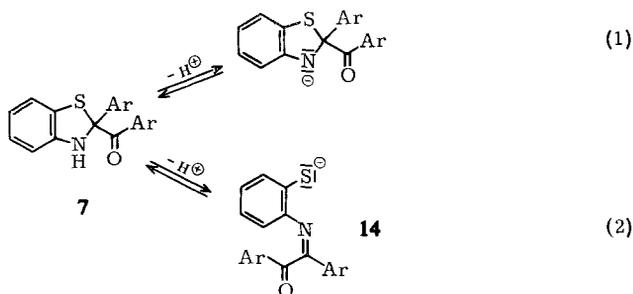
Dicarbonyl-Verbindung	Kondensationsprodukt	IR-Daten (in cm ⁻¹) des Kond.-Produktes des Cd-Chelates			β -Eliminierungsprodukte	
		ν_{CO}	ν_{NH}	ν_{CO}	Aldehyd	Benzothiazol
Benzil	2-Phenyl-2-benzoyl-benzothiazolin	1670	3330	1665	Benzaldehyd	2-Phenyl-benzothiazol
4,4'-Dichlorbenzil	2-[<i>p</i> -Chlor-phenyl]-2-[<i>p</i> -chlor-benzoyl]-benzothiazolin	1675	3335	1675	<i>p</i> -Chlor-benzaldehyd	2-[<i>p</i> -Chlor-phenyl]-benzothiazol
4,4'-Dimethylbenzil	2- <i>p</i> -Tolyl-2- <i>p</i> -toluoyl-benzothiazolin	1665	3330	1660	<i>p</i> -Toluolaldehyd	2- <i>p</i> -Tolyl-benzothiazol
4,4'-Dimethoxybenzil (<i>p</i> -Anisil)	2-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]-2- <i>p</i> -anisoyl-benzothiazolin	1660	3330	1660	<i>p</i> -Anisaldehyd	2-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]-benzothiazol
α -Furil	2- α -Furyl-2- α -furoyl-benzothiazolin	1670	3330	1655	Zersetzung	

Cadmium(II)-acetat reagiert mit methanolischen Lösungen der 2-Aryl-2-aryol-benzothiazoline **7** zunächst unter Farbumschlag von Gelb nach Rot, schließlich nach Zusatz von methanolischer Natronlauge unter Bildung roter Niederschläge. 2-Aryl-2-aryol-benzothiazoline scheinen daher besonders in alkalischer Lösung Chelate zu bilden. Dabei stehen drei Chelatstrukturen (**15**, **16**, **17**) zur Diskussion:

**15****16****17**

A[⊖] = CH₃COO[⊖] oder OH[⊖]

Aufgrund der Analysenergebnisse läßt sich die ionische Struktur **15** ausschließen. Die Tatsache, daß die Chelate erst auf Zusatz von Hydroxid ausfallen, stützt die Strukturen **16** und **17**. Der Bildung dieser Chelate muß entweder die Dissoziation eines NH-Protons entsprechend Gleichung (1) oder die Öffnung des Benzothiazolins zum Aril-mono-[2-mercapto-anil]-Anion **14** gemäß Gleichung (2) vorausgehen:



Die Absorptionsspektren in alkalischer Lösung deuteten bereits auf die Bildung des weitgehend konjugierten Aril-mono-[2-mercapto-anil]-Anions **14** hin. Zwei dieser Anionen **14** können mit einem Cadmium(II)-Ion den entsprechenden Bis-[aryl-mono-(2-mercapto-anil)]-cadmium-Komplex **17** bilden. Für Struktur **17** sprechen auch die IR-Spektren der Chelate: Wenn gemäß **16** der Carbonyl-Sauerstoff eine koordinative Bindung zum Zentralion eingeht, müßte sich die IR-Absorption der Carbonylgruppe merklich verschieben, was unter Berücksichtigung der IR-spektroskopischen Genauigkeit nicht beobachtet werden kann (Tab. 1).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

2-Aryl-2-aryl-benzothiazoline (7)

2-Phenyl-2-benzoyl-benzothiazolin: 10,5 g (0,05 Mol) *Benzil* werden in 80 ccm siedendem Methanol gelöst. Nach tropfenweisem Zusetzen von 7,5 g (0,06 Mol) *2-Amino-thiophenol* (**1**) unter Rühren und anschließendem einstdg. Rückflußerhitzen läßt man die Mischung auf 0° abkühlen. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, aus Äthanol umkristallisiert und 12 Stdn. bei 20° und 0,5 Torr über Diphosphorpentoxid getrocknet. Gelbe Kristalle vom Schmp. 119–120°. Ausb. 12 g (75%).

C₂₀H₁₅NOS (317,4) Ber. C 75,69 H 4,76 N 4,42 O 5,03 S 10,10

Gef. C 76,03 H 5,03 N 4,42 O 4,74 S 9,82

Mol.-Gew. 302 (kryoskop. in Benzol)

2-[p-Chlor-phenyl]-2-[p-chlor-benzoyl]-benzothiazolin: 14 g (0,05 Mol) *p,p'*-Dichlor-benzil⁸⁾ werden in 250 ccm siedendem Methanol suspendiert. Die Mischung wird unter Rühren und Rückflußerhitzen tropfenweise mit 7,5 g (0,06 Mol) **1** versetzt. Nach weiterem einstdg. Erhitzen wird die orangefarbene Lösung filtriert und i. Vak. eingedampft. Die gelben Kristalle werden

⁸⁾ A. Hantzsch und W. H. Glower, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1519 (1907).

mehrmals aus Äthanol umkristallisiert und dann 12 Stdn. bei 20° und 0.5 Torr über Diphosphorpentoxid getrocknet. Gelbe Kristalle vom Schmp. 118–120°. Ausb. 16 g (83%).

$C_{20}H_{13}Cl_2NOS$ (386.3) Ber. C 62.20 H 3.39 Cl 18.34 N 3.62 O 4.14 S 8.30
Gef. C 62.13 H 3.51 Cl 18.59 N 3.76 O 4.31 S 8.18
Mol.-Gew. 365 (kryoskop. in Benzol)

2-p-Tolyl-2-p-toluoyl-benzothiazolin: 12.4 g (0.05 Mol) *p-Tolil*⁹⁾ werden in 100 ccm siedendem Äthanol mit 7.5 g (0.06 Mol) **I** umgesetzt und wie beschrieben aufgearbeitet. Gelbe Kristalle vom Schmp. 123–125°. Ausb. 16.89 g (97%).

$C_{22}H_{19}NOS$ (345.5) Ber. C 76.48 H 5.55 N 4.06 O 4.63 S 9.29
Gef. C 75.34 H 5.83 N 4.18 O 5.06 S 9.37
Mol.-Gew. 316 (kryoskop. in Benzol)

2-[p-Methoxy-phenyl]-2-p-anisoyl-benzothiazolin: Die Lösung von 13.6 g (0.05 Mol) *p-Anisil*¹⁰⁾ in 200 ccm siedendem Äthanol wird mit 5 ccm Eisessig versetzt. Nach tropfenweisem Zusetzen von 9.4 g (0.075 Mol) **I** unter Rühren wird das Gemisch 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann auf 0° abgekühlt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, aus Äthanol umkristallisiert und 12 Stdn. bei 20° und 0.5 Torr über Diphosphorpentoxid getrocknet. Gelbe Kristalle vom Schmp. 129–130°. Ausb. 18.5 g (98%).

$C_{22}H_{19}NO_3S$ (377.5) Ber. C 70.02 H 5.08 N 3.71 O 12.71 S 8.49
Gef. C 70.66 H 5.11 N 3.60 O 12.43 S 8.36
Mol.-Gew. 383 (kryoskop. in Benzol)

2- α -Furyl-2- α -furoyl-benzothiazolin: 8.7 g (0.05 Mol) *α -Furil*¹¹⁾ werden analog Benzil in 250 ccm siedendem Methanol mit 6.25 g (0.05 Mol) **I** umgesetzt. Gelbe Kristalle vom Schmp. 109–110°. Ausb. 8.79 g (58.8%).

$C_{16}H_{11}NO_3S$ (297.3) Ber. C 64.69 H 3.72 N 4.72 O 16.14 S 10.78
Gef. C 64.52 H 3.89 N 4.77 O 16.33 S 10.85
Mol.-Gew. 285 (kryoskop. in Benzol)

2-Aryl-benzothiazole aus 2-Aryl-2-aryol-benzothiazolinen (7) (vgl. Tab. 2): 0.01 Mol des *2-Aryl-2-aryol-benzothiazolins* erhitzt man in 30 g (0.5 Mol) *Eisessig* 6 Stdn. unter Rückfluß und setzt dann eine Lösung von 20 g (0.5 Mol) *Natriumhydroxid* in 50 ccm Wasser unter Kühlung tropfenweise zu. Die fast farblosen Niederschläge der *2-Aryl-benzothiazole* werden abgesaugt und aus Petroläther (60–70°) oder Äthanol umkristallisiert. Die durch Hydrolyse aus **7** \rightleftharpoons **8** entstehenden Arile lassen sich durch mehrmaliges Extrahieren der Filtrate mit Petroläther (60–70°), Eindampfen des Extraktes zur Trockne und Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther (60–70°) isolieren.

Die *2,4-Dinitro-phenylhydrazone der aromatischen Aldehyde* werden durch Zusetzen einer Lösung von *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in verd. Schwefelsäure/Äthanol zum neutralen Filtrat der *2-Aryl-benzothiazole* ausgefällt und aus Essigester umkristallisiert.

Alle experimentellen Daten sind in Tab. 2 angeführt.

Bis-[aryl-mono-(2-mercapto-anil)]-cadmium-Chelate (17) aus 2-Aryl-2-aryol-benzothiazolinen (7): Eine Lösung von 1.33 g (0.05 Mol) *Cadmium(II)-acetat* in 10 ccm Methanol wird unter Rühren tropfenweise zu einer unter Rückfluß erhitzten Lösung von je 0.01 Mol der

⁹⁾ R. S. Stierlin, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 381 (1889).

¹⁰⁾ H. Nisbet, J. chem. Soc. [London] **1928**, 3124.

¹¹⁾ A. Shirley, Preparation of Organic Intermediates, S. 168, John Wiley and Sons, Inc., New York; Chapman and Hall, London 1951.

Tab. 2. Experimentelle Daten der β -Eliminierungsprodukte aus 2-Aryl-2-aryl-benzothiazolinen

Ausgangsverbindungen	Endprodukte	% Ausb.	Schmp.	Lit.-Schmp.	Mol.-Gew.	Analysen					
						C	H	Cl	N	O	S
2-Phenyl-2-benzoyl-benzothiazolin	2-Phenyl-benzothiazol, C ₁₃ H ₉ NS	76	114—115°	114—115° ¹²⁾	Ber. 211.3 Gef. 206	74.00	4.19		6.63		15.18
	Benzaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]	68	241—242°	235° ¹³⁾		74.43	4.36		6.65		14.23
	Benzil	10	95—96°	95—96° ¹³⁾							
2-[p-Chlor-phenyl]-2-[p-chlor-benzoyl]-benzothiazolin	2-[p-Chlor-phenyl]-benzothiazol, C ₁₃ H ₈ ClNS	57	115—116°		Ber. 245.7 Gef. 243	63.56	3.29	14.45	5.71		13.05
	p-Chlor-benzaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]	28	252—253°	254° ¹³⁾		64.86	3.49	13.45	5.61		12.34
2-p-Tolyl-2-p-toluyl-benzothiazolin	p-p'-Dichlor-benzil	29	196—197°	196—197° ⁸⁾							
	2-p-Tolyl-benzothiazol, C ₁₄ H ₁₁ NS	89	83—84°	85° ¹⁴⁾	Ber. 225.3 Gef. 223	74.63	4.92		6.22		14.23
	p-Tolualdehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]	40	228—229°	233° ¹³⁾		74.80	4.97		6.37		14.19
	p-Tolil	38	88—89°	88—89° ⁹⁾							
2-[p-Methoxy-phenyl]-2-p-anisyl-benzothiazolin	2-[p-Methoxy-phenyl]-benzothiazol, C ₁₄ H ₁₁ NOS	62	105—106°	105° ¹⁴⁾	Ber. 241.3 Gef. 254	69.75	4.59		5.81	6.63	13.24
	p-Anisaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]	31	252—253°	254° ¹³⁾		69.80	4.57		5.31	8.63	12.83
	p-Anisil	37	132—133°	133° ¹⁰⁾							
2- α -Furyl-2- α -furoyl-benzothiazolin	nur α -Furil konnte aus einer schwarzen Lösung isoliert werden	40	161—162°	161—162° ¹¹⁾							

12) M. T. Bogert und F. D. Snell, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1310 (1924).

13) C. D. Hodgman, Tables for Identification of Organic Compounds, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland 14, Ohio, USA 1960.

14) M. T. Bogert und M. Meyer, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1570 (1922).

2-Aryl-2-aryol-benzothiazoline in 50 ccm Methanol gegeben. Die Farbe der Gemische schlägt dabei von Gelb nach Rot um, und auf Zusetzen von 10 ccm 0.6 *n* methanol. NaOH kristallisieren rote Niederschläge aus. Diese werden von der heißen Lösung abgesaugt, mit Methanol gewaschen und 12 Stdn. bei 20° und 0.5 Torr über Diphosphorpentoxid getrocknet.

a) *Bis-[benzil-mono-(2-mercapto-anil)]-cadmium*: Rote Kristalle. Ausb. 2.65 g (70%).

(C₂₀H₁₄NOS)₂Cd (755.2) Ber. C 64.44 H 3.79 Cd 15.08 N 3.76 O 4.29 S 8.61
Gef. C 64.10 H 3.88 Cd 15.09 N 3.89 O 4.53 S 8.65

b) *Bis-[p.p'-dichlorbenzil-mono-(2-mercapto-anil)]-cadmium*: Rotbraune Kristalle. Ausb. 0.9 g (20%).

(C₂₀H₁₂Cl₂NOS)₂Cd (883.0) Ber. C 54.44 H 2.74 Cd 12.74 Cl 16.04 N 3.17 O 3.62 S 7.25
Gef. C 51.88 H 3.12 Cd 15.67 Cl 14.13 N 3.53 O 4.42 S 8.23

c) *Bis-[p-tolil-mono-(2-mercapto-anil)]-cadmium*: Rotbraune Kristalle. Ausb. 2.2 g (55%).

(C₂₂H₁₈NOS)₂Cd (801.3) Ber. C 65.96 H 4.53 Cd 14.02 N 3.50 O 3.99 S 8.01
Gef. C 65.89 H 4.50 Cd 14.60 N 3.60 O 4.15 S 7.82

d) *Bis-[p-anisil-mono-(2-mercapto-anil)]-cadmium*: Orangerote Kristalle. Ausb. 3.6 g (83%).

(C₂₂H₁₈NO₃S)₂Cd (865.3) Ber. C 61.14 H 4.10 Cd 12.99 N 3.24 O 11.10 S 7.42
Gef. C 60.55 H 4.23 Cd 12.95 N 3.86 O 11.01 S 7.34

e) *Bis-[a-furil-mono-(2-mercapto-anil)]-cadmium*: Rote Kristalle. Ausb. 3.2 g (90%).

(C₁₆H₁₂NO₃S)₂Cd (709.1) Ber. C 54.21 H 3.42 Cd 15.85 N 3.95 O 13.53 S 9.04
Gef. C 53.90 H 2.96 Cd 15.90 N 4.20 O 13.65 S 9.03

[361/68]