

## **Alkylierung, Acylierung und Hydroxymethylierung des Benzthiazolons**

Von HELMUT ZINNER und WOLFGANG NIMMICH

### **Inhaltsübersicht**

Benzthiazolon bildet bei der Umsetzung mit Alkylhalogeniden, Acetanhydrid, Benzoylchlorid, Alkyl- und Arylsulfonylchloriden sowie mit Formaldehyd ausschließlich Derivate der Lactam-Form (N-Substitution). Beim Methylieren mit Diazomethan in Äther entsteht N-Methyl- neben O-Methyl-benzthiazolon. Aus diesem Ergebnis darf nicht auf das Vorliegen einer Lactam-Lactim-Tautomerie des Benzthiazolons geschlossen werden. Der Mechanismus für die Diazomethanreaktion wird diskutiert.

---

Bei allen bisher untersuchten Reaktionen des Benzoxazolons<sup>2)3)</sup>, der Nitro-benzoxazolone<sup>4)5)</sup> und der Hydroxy-benzoxazolone<sup>6)</sup> wurden ausschließlich Derivate der Lactam-Form, also N-Substitutionsprodukte, gewonnen. Dagegen treten bei Umsetzungen des 4-Amino-benzoxazolons<sup>6)</sup> und der Methoxy-benzoxazolone<sup>7)</sup> N- neben O-Substitutionsprodukten auf. Derivate des Benzthiazolons können sich ebenfalls von der Lactam-(Ia) oder von der Lactim-Form (Ib) ableiten. Um hier einen tieferen Einblick zu erhalten, untersuchten wir Umsetzungen des Benzthiazolons mit Alkylhalogeniden, Diazomethan, Acetanhydrid, Benzoylchlorid, Arylsulfonylchloriden sowie mit Formaldehyd.

Die Alkylierung des Benzthiazolons mit Dimethylsulfat<sup>8)</sup> und mit Alkylhalogeniden<sup>9)</sup> bei Gegenwart von Alkalien ist schon eingehend untersucht worden. Dabei entstehen ausschließlich N-Alkyl-benzthiazolone. In eigenen Versuchen fanden wir diese Ergebnisse bestätigt.

---

<sup>1)</sup> XIII. Mitteilung: H. ZINNER u. H. WIGERT, Chem. Ber. **94**, 2209 (1961).

<sup>2)</sup> H. ZINNER u. H. HERBIG, Chem. Ber. **88**, 693 (1955).

<sup>3)</sup> H. ZINNER u. H. HERBIG, Chem. Ber. **90**, 1548 (1957).

<sup>4)</sup> H. ZINNER u. H. HERBIG, Chem. Ber. **88**, 1241 (1955).

<sup>5)</sup> H. ZINNER, H. HERBIG, I. WISTUP u. H. WIGERT, Chem. Ber. **92**, 407 (1959).

<sup>6)</sup> H. ZINNER u. H. WIGERT, Chem. Ber. **93**, 1331 (1960).

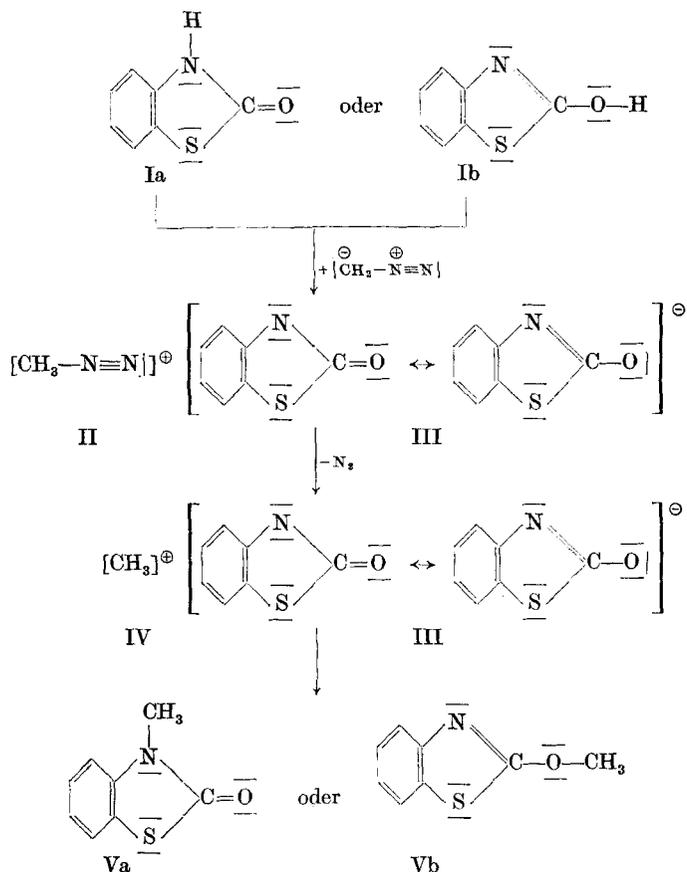
<sup>7)</sup> T. KOYAMA, M. YAMATO u. K. KUBOTA, Chem. Abstr. **52**, 2837 (1958).

<sup>8)</sup> R. F. HUNTER, J. chem. Soc. (London) **1930**, 125.

<sup>9)</sup> K. FUJII, Chem. Abstr. **51**, 8756 (1957).

Anders ist das Ergebnis bei der Methylierung des Benzthiazolons mit Diazomethan in Äther. Man erhält dabei ein Gemisch aus N-Methyl-<sup>8)</sup><sup>10)</sup> und O-Methyl-benzthiazolon<sup>11)</sup>. Nach der Trennung des Gemisches durch fraktionierte Kristallisation werden 60% d. Th. N-Methyl- (Va) und 25% d. Th. O-Methyl-benzthiazolon (Vb) gewonnen.

F. ARNDT<sup>12)</sup> hatte die Ergebnisse der Methylierung von Carbonsäureamiden mit Diazomethan dazu herangezogen, um Aussagen über das Vorliegen einer Tautomerie zu machen. In zwei Arbeiten von R. GOMPPER<sup>13)</sup> über den Verlauf der Methylierung von Carbonsäureamiden mit



<sup>10)</sup> W. H. MILLS, L. M. CLARK u. J. A. AESCHLIMANN, J. chem. Soc. (London) **1923**, 2353.

<sup>11)</sup> J. D. KENDALL u. H. G. SUGGATE, J. chem. Soc. (London) **1949**, 1503.

<sup>12)</sup> F. ARNDT, Angew. Chem. **61**, 397 (1949); F. ARNDT, Organic Analysis, Vol. I, S. 197, Interscience Publ. New York 1953.

<sup>13)</sup> R. GOMPPER, Chem. Ber. **93**, 187, 198 (1960).

Diazomethan wurden die Gründe, die gegen den ARNDTSchen Methylierungsmechanismus sprechen, eingehend diskutiert; auch wird ein neuer Methylierungsmechanismus aufgestellt. Eine von der ARNDTSchen Auffassung abweichende Deutung der Diazomethanreaktion hatten auch wir kürzlich für die Methylierung der Nitro-benzoxazolthione angegeben<sup>14</sup>). Beim Übertragen des Mechanismus auf das Benzthiazolon ergibt sich folgendes Bild: Das saure Benzthiazolon (Ia oder Ib) bildet zunächst mit dem basischen Diazomethan ein Diazoniumsalz (II + III). Dabei ist es gleichgültig, ob das Benzthiazolon ursprünglich in der Lactam- (Ia) oder in der Lactim-Form (Ib) vorgelegen hat, beide liefern das gleiche Diazoniumsalz (II + III). Das Methyl Diazonium-Ion (II) geht unter Abspalten von Stickstoff in das Methyl-Kation (IV) über. Das Benzthiazolon-Anion (III) ist mesomeriefähig; in der einen Grenzformel ist die reaktionsfähige Stelle am N-Atom, in der anderen am O-Atom zu suchen. Das Methylkation (IV) hat daher die Möglichkeit, sich an das N- oder an das O-Atom unter Bildung von N-Methyl- (Va) bzw. O-Methyl-benzthiazolon (Vb) anzulagern.

Nach diesem Mechanismus kann man aus dem Auftreten von Neben O-Methyl-benzthiazolon keine Aussage über das Vorliegen einer Lactam-Lactim-Tautomerie des Benzthiazolons machen. Wahrscheinlich liegt es, wie auch das 5-Methyl-benzthiazolon<sup>15</sup>), in der Lactam-Form vor.

M. CLAASZ<sup>16</sup>) hatte durch Behandeln von Benzthiazolon mit Acetanhydrid ein Acetat vom Schmp. 48–50° erhalten. Er nahm an, daß diese Verbindung das N-Acetyl-benzthiazolon sei, während er einem Acetat vom Schmp. 60°, das A. W. HOFMANN<sup>17</sup>) dargestellt hatte, die Struktur eines O-Acetyl-benzthiazolons zuschrieb. Beim Erhitzen von Benzthiazolon mit Acetanhydrid erhielten wir N-Acetyl-benzthiazolon (VI) vom Schmp. 65–66° mit einer Ausbeute von 86% d. Th. Die Bildung einer O-Acetylverbindung ließ sich nicht nachweisen. Es ist anzunehmen, daß es sich bei den beiden oben genannten Acetaten<sup>16)17</sup>) um mehr oder weniger verunreinigte N-Acetyl-benzthiazolone handelt.

Der Strukturbeweis für das N-Acetyl-benzthiazolon kann durch eine übersichtliche Synthese aus dem Bis-[2-acetamino-phenyl]-disulfid (VII) erbracht werden. Das Disulfid wird mit Natriumsulfid zu 2-Acetaminothiophenol (VIII) reduziert, dieses wegen seiner leichten Oxydierbarkeit

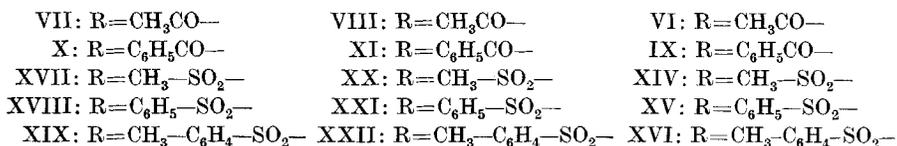
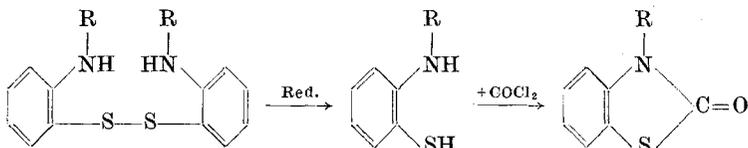
<sup>14</sup>) H. ZINNER, R. REIMANN u. A. WEBER, Chem. Ber. **93**, 2035 (1960).

<sup>15</sup>) R. F. HUNTER u. E. R. PARKEN, J. chem. Soc. (London) **1935**, 1755.

<sup>16</sup>) M. CLAASZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 1015 (1912).

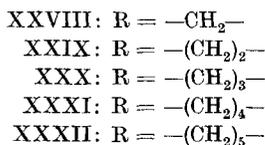
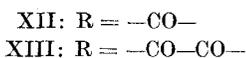
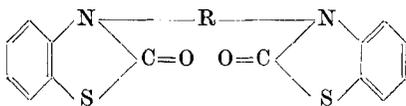
<sup>17</sup>) A. W. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 8 (1880).

durch Luft sofort, ohne isoliert zu werden, mit Phosgen zum N-Acetylbenzthiazolon umgesetzt.



Bei der Benzoylierung von Benzthiazolon mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht ebenfalls nur ein Derivat der Lactam-Form; das gebildete N-Benzoyl-benzthiazolon (IX) wird mit einer Ausbeute von 80% d. Th. isoliert. Der Strukturbeweis gelingt in Analogie zum entsprechenden Acetat. Man reduziert also Bis-[2-benzamino-phenyl]-disulfid (X) zum 2-Benzamino-thiophenol (XI), welches mit Phosgen N-Benzoylbenzthiazolon ergibt.

Mit Phosgen oder Oxalylchlorid in Pyridin reagieren 2 Mol Benzthiazolon unter Bildung von N,N'-[Carbonyl]- (XII) bzw. N,N'-[Oxalyl]-bis-benzthiazolon (XIII). Die Struktur dieser Verbindung konnten wir nicht beweisen. Es ist aber anzunehmen, daß es N-Acylverbindungen sind.

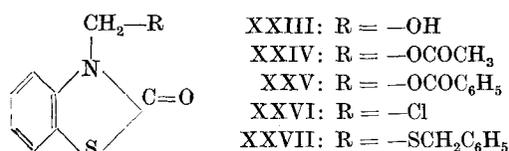


Beim Behandeln von Benzthiazolon mit Methan-, Benzol- und p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin entstehen ausschließlich N-Methansulfonyl- (XIV), N-Benzolsulfonyl- (XV) bzw. N-p-Toluolsulfonyl-benzthiazolon (XVI). Die Struktur dieser Verbindungen läßt sich wieder beweisen, indem man entsprechende Bis-[2-sulfamino-phenyl]-disulfide (XVII, XVIII bzw. XIX) mit Natriumsulfid zu 2-Sulfamino-thiophenolen (XX; XXI bzw. XXII) reduziert und diese mit Phosgen zu XIV, XV bzw. XVI kondensiert.

In Analogie zum Benzoxazon reagiert Benzthiazolon mit Formaldehyd in der Kälte nur langsam<sup>18)</sup> unter Bildung von N-Hydroxymethylbenzthiazolon (XXIII). Die Verbindung wird daher besser in der Siede-

<sup>18)</sup> Bei Zimmertemperatur beträgt die Reaktionszeit etwa 24 Stunden.

hitze mit überschüssigem Formaldehyd dargestellt. Das N-Hydroxymethyl-benzthiazolon ist nicht sehr stabil, beim Erhitzen einer Lösung wird es teilweise zu Benzthiazolon und Formaldehyd gespalten. Die Hydroxylmethylverbindung läßt sich aber noch einigermaßen umkristallisieren und durch Behandeln mit Acetanhydrid, Benzoylchlorid oder Thionylchlorid in N-Acetoxy-methyl- (XXIV), N-Benzoyloxy-methyl- (XXV) bzw. N-Chlormethyl-benzthiazolon (XXVI) überführen. Die Struktur der Chlormethyl-Verbindung als N-Substitutionsprodukt des Benzthiazolons läßt sich beweisen, indem man sie mit Lithiumborhydrid zum N-Methyl-benzthiazolon reduziert. Damit ist auch die Struktur der Verbindungen XXIII bis XXV gesichert.

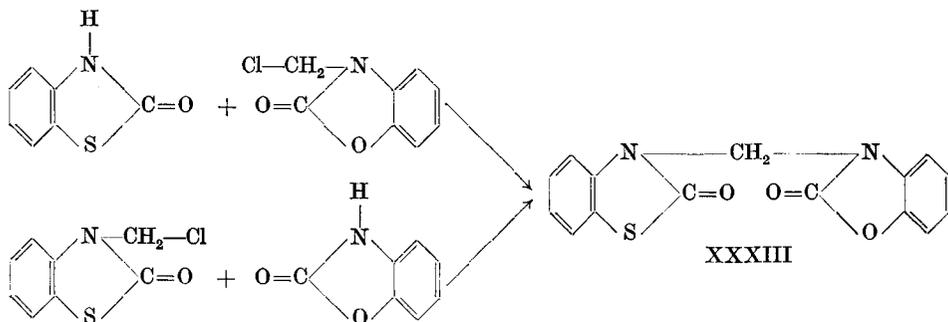


Im N-Chlormethyl-benzthiazolon ist das Halogen beweglich wie in den Alkylhalogeniden. Das N-Chlormethyl-benzthiazolon setzt sich daher glatt mit Benzylmercaptan in Äthanol bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Kaliumhydroxyd zu N-Benzylmercaptomethyl-benzthiazolon (XXVII) um. Analog läßt sich auch das Benzthiazolon mit Chlormethyl-benzthiazolon alkylieren, es entsteht ein einheitliches Bis-benzthiazolonyl-methan (XXVIII). Da das Benzthiazolon bei allen bisher untersuchten Alkylierungsreaktionen mit Alkylhalogeniden nur Derivate der Lactam-Form lieferte, dürfte angenommen werden, daß auch die Verbindung XXVIII ein N-Substitutionsprodukt, also Bis-(benzthiazolonyl(3))-methan ist. Diese Verbindung entsteht auch als einziges Reaktionsprodukt bei der Alkylierung des Benzthiazolons mit Metylenbromid. Aus den  $\omega, \omega'$ -Dibromiden des Äthans, Propans, Butans und des Pentans erhielten wir analog das  $\omega, \omega'$ -Bis-[benzthiazolonyl(3)]-äthan (XXIX), -propan (XXX), -butan (XXXI) und -pentan (XXXII).

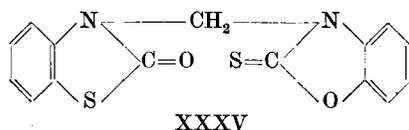
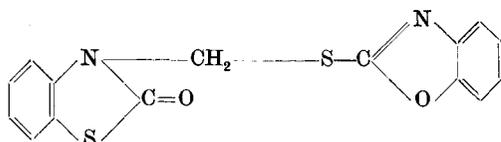
Daß Benzthiazolon mit N-Chlormethyl-benzazolenen Abkömmlinge der Lactam-Form liefert, konnten wir beweisen, indem wir einmal Benzthiazolon mit N-Chlormethyl-benzoxazolon und andererseits Benzoxazolon mit N-Chlormethyl-benzthiazolon umsetzten. In beiden Fällen erhielten wir die gleiche Verbindung, das Benzthiazolonyl(3)-benzoxazolonyl(3)-methan (XXXIII).

Benzoxazolthion bildet beim Alkylieren hauptsächlich S-Alkylverbindungen<sup>19)</sup>. Setzt man als Alkylierungsmittel N-Chlormethyl-benzthia-

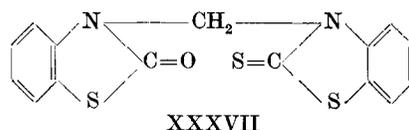
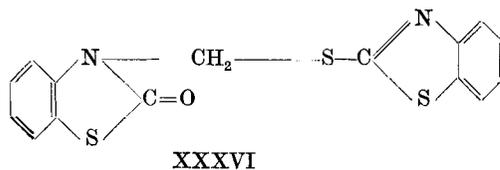
<sup>19)</sup> H. ZINNER, H. HÜBSCH u. D. BURMEISTER, Chem. Ber. **90**, 2246 (1957).



zolon ein, so entsteht Benzthiazolonyl(3)-benzoxazolthionyl(2)-methan (XXXIV). Beim Alkylieren von Benzthiazolon mit N-Chlormethylbenzoxazolthion gewinnt man Benzthiazolonyl(3)-benzoxazolthionyl(3)-methan (XXXV).



Die analogen Verbindungen erhält man auch vom Benzthiazolthion, das beim Alkylieren ebenfalls S-Alkylverbindungen bildet<sup>20)</sup>. Beim Umsatz von N-Chlormethylbenzthiazolon mit Benzthiazolthion entsteht Benzthiazolonyl(3)-benzthiazolthionyl(2)-methan (XXXVI); Benzthiazolon und N-Chlormethylbenzthiazolthion liefern das isomere Benzthiazolonyl(3)-benzthiazolthionyl(3)-methan (XXXVII).



<sup>20)</sup> F. P. REED, A. ROBERTSON u. W. A. SEXTON, J. chem. Soc. (London) 1939, 473.

Über die Austestung eines Teils der dargestellten Benzthiazolon-Derivate auf antimikrobielle Wirksamkeit wird an anderer Stelle berichtet werden.

### Beschreibung der Versuche

#### Methylierung des Benzthiazolons mit Diazomethan

Man versetzt eine Aufschlammung von 3,02 g (0,02 Mol) Benzthiazolon in 30 cm<sup>3</sup> Äther mit einer Lösung von 2,0 g Diazomethan in 50 cm<sup>3</sup> Äther, läßt 30 Minuten bei + 5° stehen, destilliert das Lösungsmittel ab und läßt das zurückbleibende Öl im Eisschrank stehen, bis Kristallisation eintritt. Die Kristallmasse, die aus einem Gemisch von N- und O-Methyl-benzthiazolon besteht, wird mit wenig Methanol verrieben. N-Methyl-benzthiazolon (Va) bleibt ungelöst zurück, wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1,82 g (55% d. Th.), Schmp. 76°. Aus den Mutterlaugen erhält man durch Eindampfen und fraktionierte Kristallisation des Rückstandes aus Methanol 0,83 g (25% d. Th.) O-Methyl-benzthiazolon (Vb) vom Schmp. 34°.

Aus dem Gemisch läßt sich das N-Methyl-benzthiazolon auch auf Grund dessen abtrennen, daß es sich beim Kochen mit Salzsäure nicht verändert, während O-Methyl-benzthiazolon zu Benzthiazolon hydrolysiert wird. Hierfür wird die oben genannte Kristallmasse mit 10 cm<sup>3</sup> Methanol und 1,5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 12 Stunden unter Rückfluß gekocht, die Lösung im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 30 cm<sup>3</sup> Äther aufgenommen, die Lösung dreimal mit je 10 cm<sup>3</sup> 4proz. Natronlauge extrahiert, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhält 2,02 g (61% d. Th.) N-Methyl-benzthiazolon. Durch Neutralisation der vereinigten alkalischen Extrakte mit verdünnter Salzsäure und Umkristallisieren des ausgefallenen Rohproduktes aus Methanol gewinnt man 1,00 g (33% d. Th.) Benzthiazolon vom Schmp. 136–138°.

#### N-Acyl-benzthiazolone

1. N-Acetyl-benzthiazolon (VI): a) Man erhitzt 1,51 g (0,01 Mol) Benzthiazolon mit 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 2 Stunden zum Sieden, destilliert die Hälfte der Flüssigkeit ab, gießt in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und kristallisiert das dabei ausgefallene Rohprodukt aus Äthanol um. Ausbeute 1,66 g (86% d. Th.), Nadeln, Schmp. 65–66°.

b) 3,32 g (0,01 Mol) Bis-[2-acetamino-phenyl]-disulfid<sup>21)</sup> werden mit einer Lösung von 5,0 g Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O) in 30 cm<sup>3</sup> Wasser auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, bis Lösung eingetreten ist (etwa 5 Minuten). Dann kühlt man mit einer Eis-Kochsalz-Mischung, gibt unter kräftigem Rühren langsam 40 cm<sup>3</sup> 2n NaOH und gleichzeitig eine Lösung von 3,0 g Phosgen in 15 cm<sup>3</sup> Dioxan hinzu, nimmt das Kühlbad weg, rührt noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur, stellt zur Kristallisation in den Eis-

<sup>21)</sup> L. M. CLARK, J. chem. Soc. (London) 1928, 2313.

schrank, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert aus Methanol um. Ausbeute 1,22 g (31% d. Th.), Schmp. 64–66°.

2. N-Benzoyl-benzthiazolon (IX): a) Zu einer Lösung von 1,51 g Benzthiazolon in 5,0 cm<sup>3</sup> Pyridin gibt man bei 0° tropfenweise eine Lösung von 1,5 g Benzoylchlorid in 5,0 cm<sup>3</sup> Pyridin, läßt dann 16 Stunden bei 20° stehen, gießt in 100 cm<sup>3</sup> Wasser, stellt zur Kristallisation in den Eisschrank, saugt das ausgefallene Rohprodukt ab, trocknet über Schwefelsäure, bis es nicht mehr nach Pyridin riecht, und kristallisiert aus Äthanol/Wasser um. Ausbeute 1,99 g (78% d. Th.), verfilzte Nadeln, Schmp. 96°.

b) 4,56 g (0,01 Mol) Bis-[2-benzamino-phenyl]-disulfid<sup>22)</sup> werden behandelt, wie unter 1b) angegeben. Ausbeute 1,73 g (34% d. Th.), Schmp. 96°.

$C_{14}H_9NO_2S$  (255,3) ber.: C 65,87; H 3,55; N 5,49;  
gef.: C 65,98; H 3,42; N 5,63.

3. N,N'-[Carbonyl]-bis-benzthiazolon (XII): Zu einer Lösung von 1,51 g Benzthiazolon in 10 cm<sup>3</sup> Pyridin gibt man bei 0° unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 0,7 g Phosgen in 5 cm<sup>3</sup> Dioxan, rührt noch 2 Stunden bei 0°, läßt 16 Stunden bei 0° stehen, gießt in 50 cm<sup>3</sup> Wasser, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert aus Chloroform/Petroläther um. Ausbeute 1,39 g (85% d. Th.), Prismen, Schmp. 198–201°.

$C_{15}H_8N_2O_3S_2$  (328,4) ber.: C 54,87; H 2,46; N 8,53;  
gef.: C 55,03; H 2,20; N 8,51.

4. N,N'-[Oxalyl]-bis-benzthiazolon (XIII) wird mit 0,7 g Oxalylchlorid (ohne Dioxan) bei –10° dargestellt, wie unter 3. angegeben. Ausbeute 1,44 g (81% d. Th.), Prismen aus Dioxan, Schmp. 263°.

$C_{16}H_8N_2O_4S_2$  (356,4) ber.: C 53,92; H 2,26; N 7,86;  
gef.: C 53,92; H 2,56; N 7,96.

### Bis-[2-sulfamino-phenyl]-disulfide

1. Bis-[2-methansulfamino-phenyl]-disulfid (XVII): Man versetzt eine Lösung von 2,48 g (0,01 Mol) Bis-[2-amino-phenyl]-disulfid in 15 cm<sup>3</sup> Pyridin bei 0° unter Rühren langsam mit 2,29 g (0,02 Mol) Methansulfonsäurechlorid, läßt über Nacht bei 20° stehen, gießt in 100 cm<sup>3</sup> Wasser, läßt im Eisschrank stehen und kristallisiert das ausgefallene Rohprodukt aus Äthanol um. Ausbeute 2,62 g (65% d. Th.), Nadeln, Schmp. 144–145°.

$C_{14}H_{16}N_2O_4S_4$  (404,6) ber.: C 41,56; H 3,99; N 6,93;  
gef.: C 41,83; H 4,27; N 7,10.

2. Bis-[2-benzolsulfamino-phenyl]-disulfid (XVIII) wird mit 3,53 g (0,02 Mol) Benzolsulfonsäurechlorid wie zuvor dargestellt. Ausbeute 4,30 g (81% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 160°.

$C_{24}H_{20}N_2O_4S_4$  (528,7) ber.: C 54,52; H 3,81; N 5,30;  
gef.: C 54,26; H 3,94; N 5,30.

3. Bis[2-p-toluolsulfamino-phenyl]-disulfid (XIX) erhält man mit 3,81 g (0,02 Mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid, wie unter 1. angegeben. Ausbeute 4,00 g (72% d. Th.), Kristalle, Schmp. 163–165°.

$C_{26}H_{24}N_2O_4S_4$  (556,8) ber.: C 56,09; H 4,35; N 5,03;  
gef.: C 56,34; H 4,60; N 5,27.

<sup>22)</sup> R. MÖHLAU, H. BEYSLAG u. H. KÖHRES, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 131 (1912).

## N-Sulfonyl-benzthiazolone

1. N-Methansulfonyl-benzthiazolon (XIV): a) Man versetzt eine Lösung von 1,51 g Benzthiazolon mit 1,2 g Methansulfonsäurechlorid, läßt 5 Tage bei 20° stehen, destilliert das Pyridin im Vakuum ab, verreibt den Rückstand mit Wasser, saugt die Kristalle ab und kristallisiert aus Äthanol um. Ausbeute 1,62 g (71% d. Th.), Nadeln, Schmp. 148°.

b) Man behandelt 4,04 g (0,01 Mol) Bis-[2-methansulfamino-phenyl]-disulfid, wie zur Darstellung von VI unter b) beschrieben. Ausbeute 2,41 g (52% d. Th.), Schmp. 147–148°.

$C_8H_7NO_3S_2$  (229,3) ber.: C 41,91; H 3,08; N 6,11;  
gef.: C 41,93; H 3,03; N 6,29.

2. N-Benzolsulfonyl-benzthiazolon (XV): a) Wie unter 1a) angegeben, jedoch mit 1,8 g Benzolsulfonsäurechlorid, erhält man 2,05 g (70% d. Th.), Rhomben, Schmp. 136°.

b) Aus 5,28 g (0,01 Mol) Bis-[2-benzolsulfamino-phenyl]-disulfid gewinnt man, wie unter 1b) angegeben 2,42 g (41% d. Th.), Rhomben, Schmp. 134–136°.

$C_{13}H_9NO_3S_2$  (291,4) ber.: C 53,59; H 3,11; N 4,81;  
gef.: C 53,59; H 3,43; N 5,11.

3. N-p-Toluolsulfonyl-benzthiazolon (XVI): a) Mit 2,0 g p-Toluolsulfonsäurechlorid gewinnt man wie unter 1a) 1,97 g (65% d. Th.), Kristalle, Schmp. 166°.

b) Aus 5,56 g (0,01 Mol) Bis-[2-p-toluolsulfamino-phenyl]-disulfid erhält man 2,24 g (37% d. Th.), Schmp. 166°.

$C_{14}H_{11}NO_3S_2$  (305,4) ber.: C 55,06; H 3,63; N 4,59;  
gef.: C 55,25; H 3,48; N 4,78.

## N-Hydroxymethyl-benzthiazolon und Derivate

1. N-Hydroxymethyl-benzthiazolon (XXIII): Man löst 15,1 g Benzthiazolon in 20 cm<sup>3</sup> Methanol, gibt 16 cm<sup>3</sup> 40proz. Formalin hinzu, kocht auf dem siedenden Wasserbad 30 Minuten unter Rückfluß, fügt bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu, läßt abkühlen, saugt das auskristallisierte Rohprodukt ab und kristallisiert aus Äthanol/Wasser um. Ausbeute 15,2 g (84% d. Th.), Nadeln, Schmp. 101–104,5°.

$C_8H_7NO_2S$  (181,2) ber.: C 53,02; H 3,89; N 7,73;  
gef.: C 53,31; H 4,09; N 7,89.

2. N-Acetoxy-methyl-benzthiazolon (XXIV): Man erhitzt 1,81 g (0,01 Mol) XXIII mit 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 2 Stunden im siedenden Wasserbad, kühlt ab, fügt 50 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, läßt zur Kristallisation stehen, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert aus Äthanol/Wasser um. Ausbeute 1,79 g (80% d. Th.), Nadeln, Schmp. 74–75°.

$C_{10}H_9NO_3S$  (223,3) ber.: C 53,80; H 4,06; N 6,27;  
gef.: C 53,94; H 4,30; N 6,37.

3. N-Benzoyloxymethyl-benzthiazolon (XXV) wird aus 1,81 g XXIII dargestellt, wie für die Darstellung von IX unter a) beschrieben. Ausbeute 2,48 g (87% d. Th.), Blättchen aus Äthanol, Schmp. 87,5–88,5°.

$C_{15}H_{11}NO_3S$  (285,3) ber.: C 63,14; H 3,89; N 4,91;  
gef.: C 63,23; H 3,67; N 5,13.

4. N-Chlormethyl-benzthiazolon (XXVI): Zu 3,62 g (0,02 Mol) gepulvertem XXIII gibt man tropfenweise 6,0 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid, erwärmt anschließend 15 Minuten auf 45°, filtriert, fügt bis zur Trübung Petroläther hinzu, läßt im Eisschrank auskristallisieren, saugt die Nadelchen scharf ab, wäscht mit Äther und trocknet über Kaliumhydroxyd. Ausbeute 3,08 g (77% d. Th.), Schmp. 100–101,5°.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ClNOS (199,7) bef.: C 48,12; H 3,03; N 7,02;  
gef.: C 48,16; H 3,20; N 7,13.

Hydrierung von XXVI zu N-Methyl-benzthiazolon: Zu einer Aufschlämmung von 2,00 g XXVI in 100 cm<sup>3</sup> Äther läßt man unter Rühren eine Lösung von 1,0 g Lithiumborhydrid in 5 cm<sup>3</sup> Äther zutropfen, rührt noch 6 Stunden, kühlt auf 0°, gibt tropfenweise 5 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, filtriert die festen Bestandteile ab, wäscht dreimal mit je 20 cm<sup>3</sup> Äther nach, dampft die vereinigten ätherischen Lösungen ein und kristallisiert den Rückstand aus Petroläther um. Ausbeute 1,27 g (77% d. Th.), Schmp. 75–76°.

5. N-Benzylmercaptomethyl-benzthiazolon (XXVII): Man löst 0,23 g Natrium in 15 cm<sup>3</sup> absolutem Äthanol, fügt 1,24 g Benzylmercaptan und 2,00 g XXVI hinzu, kocht 4 Stunden unter Rühren und Rückfluß, kühlt ab, versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, läßt im Eisschrank auskristallisieren, wäscht das Rohprodukt mehrfach mit Wasser und kristallisiert aus Äthanol um. Ausbeute 2,41 g (84% d. Th.), Blättchen, Schmp. 99–101°.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NOS<sub>2</sub> (287,4) ber.: C 62,69; H 4,56; N 4,87;  
gef.: C 62,48; H 4,32; N 5,07.

#### ω,ω'-Bis-[benzazolonyl]-alkane

Darstellungsverfahren 1: Man erhitzt 1,51 g Benzthiazolon, 0,56 g Kaliumhydroxyd, 0,005 Mol eines ω,ω'-Dibromalkans und 10 cm<sup>3</sup> Äthanol 7 Stunden unter Rühren und Rückfluß, läßt abkühlen, saugt die Kristalle ab, wäscht zum Entfernen des Natriumchlorides mehrmals mit Wasser, trocknet und kristallisiert um.

Darstellungsverfahren 2: Man löst 0,23 g Natrium in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Äthanol, gibt 0,01 Mol eines Benzazolons und 0,01 Mol eines N-Chlormethyl-benzazolons hinzu, erhitzt 2 Stunden unter Rückfluß und Rühren und arbeitet auf, wie zuvor angegeben.

Bis-[benzthiazolonyl(3)]-methan (XXVIII): a) Nach Verfahren 2 aus 1,51 g Benzthiazolon und 2,00 g N-Chlormethyl-benzthiazolon. Ausbeute 2,14 g (68% d. Th.), Nadeln aus Chloroform/Petroläther, Schmp. 245°.

b) Nach Verfahren 1 aus 1,51 g Benzthiazolon und 0,87 g Dibrommethan. Ausbeute 0,35 g (22% d. Th.), Schmp. 245°.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (314,4) ber.: C 57,31; H 3,21; N 8,91;  
gef.: C 57,55; H 3,48; N 9,19.

1,2-Bis-[benzthiazolonyl(3)]-äthan (XXIX): Nach Verfahren 1 aus 1,15 g Benzthiazolon und 0,94 g 1,2-Dibromäthan. Ausbeute 0,59 g (36% d. Th.), Nadeln aus Dioxan, Schmp. 250–251°.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (328,4) ber.: C 58,52; H 3,68; N 8,53;  
gef.: C 58,25; H 3,96; N 8,73.

1,3-Bis-[benzthiazolonyl(3)]-propan (XXX): Nach Verfahren 1 mit 1,01 g 1,3-Dibrompropan. Ausbeute 1,12 g (65% d. Th.), Prismen aus Chloroform/Petroläther, Schmp. 168–169°.

$C_{17}H_{14}N_2O_2S_2$  (342,4) ber.: C 59,63; H 4,12; N 8,18;  
gef.: C 59,34; H 4,07; N 8,07.

1,4-Bis-[benzthiazolonyl(3)]-butan (XXXI): Nach Verfahren 1 mit 1,08 g 1,4-Dibrombutan. Ausbeute 1,21 g (68% d. Th.), Prismen aus Chloroform/Petroläther, Schmp. 174,5–175,5.

$C_{18}H_{16}N_2O_2S_2$  (356,5) ber.: C 60,65; H 4,55; N 7,86;  
gef.: C 60,33; H 4,61; N 8,12.

1,5-Bis-[benzthiazolonyl(3)]-pentan (XXXII): Nach Verfahren 1 mit 1,15 g 1,5-Dibrompentan, Ausbeute 1,04 g (56% d. Th.), Blättchen aus Äthanol, Schmp. 133–134°.

$C_{19}H_{18}N_2O_2S_2$  (370,5) ber.: C 61,59; H 4,90; N 7,56;  
gef.: C 61,66; H 4,67; N 7,67.

Benzthiazolonyl(3)-benzoxazolonyl(3)-methan (XXXIII): Nach Verfahren 2 aus 1,51 g Benzthiazolon und 1,83 g N-Chlormethyl-benzoxazon<sup>23</sup>) oder aus 1,35 g Benzoxazon und 2,00 g N-Chlormethyl-benzthiazolon. Ausbeute 1,88 g (63% d. Th.) bzw. 2,20 g (74% d. Th.), Kristallpulver aus Chloroform/Petroläther, Schmp. 181–182°.

$C_{16}H_{10}N_2O_2S$  (298,3) ber.: C 60,39; H 3,38; M 9,39;  
gef.: C 60,26; H 3,57; N 9,35.

Benzthiazolonyl(3)-benzoxazolthionyl(2)-methan (XXXIV): Nach Verfahren 2 aus 1,51 g Benzoxazolthion und 2,00 g N-Chlormethyl-benzthiazolon, Ausbeute 2,21 g (70% d. Th.), Nadeln aus Essigester, Schmp. 108–109°.

$C_{15}H_{10}N_2O_2S_2$  (314,4) ber.: C 57,31; H 3,21; N 8,91;  
gef.: C 57,28; H 3,02; N 9,09.

Benzthiazolonyl(3)-benzoxazolthionyl(3)-methan (XXXV): Nach Verfahren 2 aus 1,51 g Benzthiazolon und 2,00 g N-Chlormethyl-benzoxazolthion<sup>19</sup>). Ausbeute 1,98 g (63% d. Th.), Rhomben aus Chloroform, Schmp. 223–224°.

$C_{15}H_{10}N_2O_2S_2$  (314,4) ber.: C 57,31; H 3,21; N 8,91;  
gef.: C 57,04; H 3,57; N 8,68.

Benzthiazolonyl(3)-benzthiazolthionyl(2)-methan (XXXVI): Nach Verfahren 2 aus 1,67 g Benzthiazolthion und 2,00 g N-Chlormethyl-benzthiazolon. Ausbeute 2,25 g (68% d. Th.), Nadeln aus Äthanol, Schmp. 97–98°.

$C_{15}H_{10}N_2OS_3$  (330,5) ber.: C 54,52; H 3,05; N 8,48;  
gef.: C 54,38; H 3,13; N 8,52.

Benzthiazolonyl(3)-benzthiazolthionyl(3)-methan (XXXVII): Nach Verfahren 2 aus 1,51 g Benzthiazolon und 2,15 g N-Chlormethyl-benzthiazolthion<sup>24</sup>). Ausbeute 2,43 g (73% d. Th.), Nadelchen aus Essigester, Schmp. 253–253,5.

$C_{15}H_{10}N_2OS_3$  (330,5) ber.: C 54,52; H 3,05; N 8,48;  
gef.: C 54,70; H 3,33; N 8,60.

<sup>23</sup>) H. ZINNER, H. HERBIG u. H. WIGERT, Chem. Ber. 89, 2131 (1956).

<sup>24</sup>) W. A. SEXTON u. A. SPINKS, J. chem. Soc. (London) 1948, 1717.

*Rostock, Institut für Organische Chemie und Institut für Medizinische Mikrobiologie und Epidemiologie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1961.