

## Notiz zur Darstellung von 2-Methyl-benzthiazol

VON FRIEDRICH FISCHER UND ERICH BIERWIRTH

### Inhaltsübersicht

Die Reduktion von 2,2'-Dinitro- und 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid mit Eisenpulver und Eisessig sowie die gleichzeitige Kondensation mit Acetanhydrid liefert in hoher Ausbeute 2-Methyl-benzthiazol.

Ausgangsprodukte für die Darstellung von 2-Methyl-benzthiazol sind Thioacetanilid und o-Amino-thiophenol.

Vom Thioacetanilid<sup>1)</sup> ausgehend gelangt man durch oxydativen Ringschluß mit einer alkalischen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) zum 2-Methyl-benzthiazol und vom o-Amino-thiophenol aus durch Umsetzung mit Acetylchlorid, Acetanhydrid, Acetaldehyd, Acetonitril<sup>2)</sup> oder Orthoessigsäureäthylester<sup>3)</sup>.

Gewinnt man das o-Amino-thiophenol durch Reduktion von 2,2'-Dinitro- oder 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid, so wählt man vorteilhaft Acetanhydrid als Kondensationspartner und führt den Ringschluß zum 2-Methyl-benzthiazol in der Reduktionslösung aus<sup>4)</sup>. Als Reduktionsmittel wurden bisher Zinkstaub oder Zinn(II)-chlorid in Salzsäure/Eisessig verwendet.

In der Literatur ist die Reduktion eines Disulfids mit Eisen in sodaalkalischer Lösung beschrieben<sup>5)</sup>. Uns interessierte die Anwendbarkeit der auf BÉCHAMP<sup>6)</sup> zurückgehenden Kombination von Eisen und Essigsäure als

<sup>1)</sup> P. JACOBSON, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1072 (1886); Y. MIZUNO u. K. WATANABE, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **70**, 540 (1950), cf. C. A. 1951, 7111<sup>1</sup>.

<sup>2)</sup> A. W. HOFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 21, 1236, 1238 (1880); W. KÖNIG u. W. MEIER, J. prakt. Chem. [2] **109**, 339 (1925).

<sup>3)</sup> G. L. JENKINS, A. M. KNEVEL u. CH. S. DAVIS, J. org. Chemistry **26**, 274 (1961).

<sup>4)</sup> H. A. MÜLLER, Z. Farbenind. **5**, 358 (1906); J. FRASER u. F. M. HAMER, J. chem. Soc. [London] 1936, 507; H. WAHL u. M.-TH. LE BRIS, Bull. Soc. chim. France 1954, 1278; G. BARNIKOW, Z. Chem. **1**, 278 (1961).

<sup>5)</sup> HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 9, 1955.

<sup>6)</sup> LASSAR-COHN, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 4. Aufl., Spezieller Teil, 1907.

Reduktionsmittel, bei der Darstellung von 2-Methyl-benzthiazol aus 2,2'-Dinitro- und 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid.

Die Disulfide wurden in Eisessig/Acetanhydrid suspendiert, portionsweise mit Eisenpulver versetzt (bei der Verwendung von 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid empfiehlt sich die Zugabe des Acetanhydrids erst nach beendeter Reduktion) und noch einige Zeit erhitzt.

Die erzielten Ausbeuten von 85—90% lohnen den Einsatz des Eisenpulvers an Stelle von Zinkstaub oder Zinn(II)-chlorid in der Synthese von 2-Methyl-benzthiazol.

### Beschreibung der Versuche

#### a) aus 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid

In einem  $\frac{1}{2}$ -l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer werden 43 g Disulfid in einem Gemisch aus 129 ml Eisessig und 60 ml Acetanhydrid suspendiert. Nach kurzem Erwärmen wird unter kräftigem Rühren das Eisenpulver (60 g) portionsweise eingetragen. Nun gibt man zur Verbesserung der Rührfähigkeit etwa 100 ml Benzol hinzu und erhitzt weitere 5 Stunden unter Rückfluß. Das Benzol wird abdestilliert, der Ansatz alkalisiert, die Base mit Wasserdampf übergetrieben, in Äther aufgenommen, getrocknet und, nach Abziehen des Äthers, destilliert.

Kp.<sub>18</sub> 118 °C; Jodäthylat <sup>7)</sup>, Schmp. 192—194 °C.

Ausbeute: 36 g (87% d. Th. bezogen auf das Disulfid).

#### b) aus 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid

17,5 g Disulfid werden in 40 ml Eisessig warm gelöst und unter Rühren vorsichtig mit 5 g Eisenpulver anteilweise reduziert. Darauf läßt man aus einem Tropftrichter 30 ml Acetanhydrid einfließen, erhitzt noch 5 Stunden zum Sieden und arbeitet wie unter a) beschrieben auf. Ausbeute: 18,7 g (90% d. Th.).

Fräulein G. HUNOLT danken wir für die Mithilfe bei der Darstellung der Disulfide.

<sup>7)</sup> W. H. MILLS, J. chem. Soc. [London] 1922, 460.

Tharandt, Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung der Technischen Universität Dresden und VEB Ankerwerk Rudolstadt.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Mai 1963.