

Über Benzthiazolderivate

I. Mitteilung

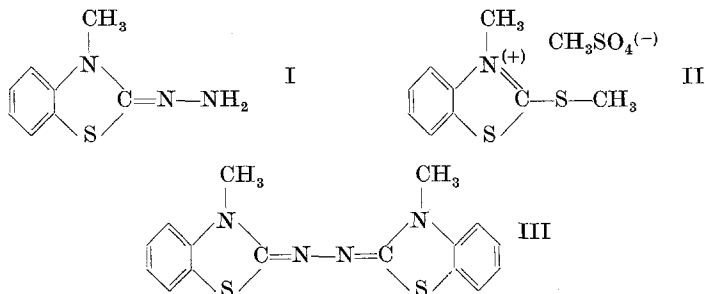
Von

R. Riemschneider¹

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 25. Juli 1958)

Das Hydrazon des N-Methyl-benzthiazolons (I) läßt sich in nahezu quantitativer Ausbeute durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung des Methosulfates des N-Methyl-benzthiazol-thions-(2) (II) mit Hydrazinhydrat gewinnen. Bei dieser Reaktion ist zu beachten, daß Hydrazinhydrat im Überschuß verwendet und sehr rasch und unter kräftigem Rühren zur wäßrigen Lösung des quartären Salzes (II) gegeben wird. Ein Unterschuß an Hydrazinhydrat führt zur Bildung von (III), das auch aus (I) und (II) in siedendem Alkohol erhalten werden kann.



(I) ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Carbonylverbindungen. Interessant ist die oft quantitative Umsetzung mit Monosacchariden und anderen Aldehyden und Ketonen. Zum Beispiel erhielten wir aus (I) und Glucose, Mannose, Fructose oder Arabinose die Azine vom Schmp. 148—149 (IV), 209—210° (V), 159—160° bzw. 162—163°. Die Pentaacetate von (IV) und (V) schmelzen bei 119—120 und 65°. Das aus (I) und 6-Methyl-pyridin-2-aldehyd hergestellte Azin schmilzt bei 162—163°.

¹ Anschrift für den Schriftverkehr: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

Über weitere Umsetzungen, ausgehend von (I) oder (II) und Vorstufen, wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

N-Methyl-benzthiazolon-hydrazon (I):

a) 150 g *N*-Methyl-benzthiazol-thion-(2) vom Schmp. 90—91° (aus Essigester) werden in 750 ccm trockenem Benzol gelöst und in der Kälte mit 150 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat versetzt. Das Reaktionsgemisch bleibt unter wiederholtem Umschütteln einige Zeit bei Zimmertemp. stehen. Nach ca. 24 Stdn. ist im allgemeinen die Kristallisation des Methosulfats (II) beendet. (II) wird nach Waschen mit Methanol und Äther weiter umgesetzt. Ausb. 250 g. (II) ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in vielen organischen Lösungsmitteln.

$C_{10}H_{13}O_4NS_3$ (307,4). S Ber. 31,28. Gef. 31,19.

b) 100 g (II), gelöst in 1500 ccm Wasser, werden unter starkem Rühren sehr schnell mit einem Überschuß von 80-proz. Hydrazinhydrat (ca. 29 g) versetzt. Die weiße Fällung (fettglänzende Blättchen: 55 g) wird aus Äthanol umkristallisiert. Das erhaltene (I) schmilzt bei 144°².

$C_8H_9N_3S$ (179,14). N Ber. 23,45. Gef. 23,51.

Wird die wäßrige Lösung von (II) mit etwa der Hälfte der theoretisch erforderlichen Menge Hydrazinhydrat versetzt, fällt nicht das Hydrazon I aus, sondern III vom Schmp. bei 230° (aus Benzol). Mischschmelzpunkt mit einem aus (I) und (II) hergestellten (III)-Präparat zeigte keine Depression.

Glucose-N-methyl-benzthiazolon-azin (IV): Die Lösung von 1,8 g *D*-Glucose und 1,8 g *N*-Methyl-benzthiazolonhydrazon (I) in 100 ccm Äthanol wird 30 Min. am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Es werden 2,2 g weißer Nadeln erhalten, die nach Umkristallisieren aus Essigester bei 148—149° (IV) schmelzen.

IV = $C_{14}H_{19}O_5N_3S$ (341,38). N Ber. 12,34. Gef. 12,30.

Das (IV)-Pentaacetat schmilzt (aus Methanol) bei 119—120°.

In ähnlicher Weise werden umgesetzt: Mannose und I zum Azin vom Schmp. 209—210° (aus Dioxan)

$C_{14}H_{19}O_5N_3S$ (341,38). N Ber. 12,34. Gef. 12,35.

Fructose und I zum Azin vom Schmp. 159—160°.

$C_{14}H_{19}O_5N_3S$ (341,38). N Ber. 12,34. Gef. 12,24.

Arabinose und I zum Azin vom Schmp. 162—163°. Das Tetraacetat schmilzt bei 109°.

$C_{13}H_{17}O_4N_3S$ (311,34). N Ber. 14,15. Gef. 13,99.

Umsetzung von 6-Methyl-pyridin-2-aldehyd mit I: 6 g 6-Methyl-pyridin-2-aldehyd und 9 g (I) werden in 200 ccm Äthanol 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Aus der goldgelben Lösung scheiden sich beim Erkalten gelbe Blättchen des Azins aus. Ausb.: 12,9 g, nach Umkristallisieren aus Essigester oder Äthanol bei 162—163° schmelzend.

$C_{15}H_{14}N_4S$ (282,3). N Ber. 19,83. Gef. 19,79.

² Nach *E. Besthorn* (Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1525 [1910]) schmilzt das auf anderem Wege hergestellte (I) bei 143—144°.