

DIE REAKTION VON BENZIL MIT 2-AMINOTHIOPHENOL

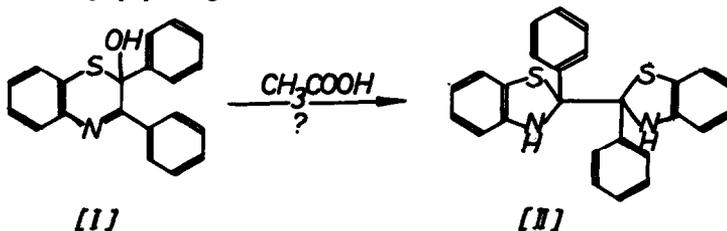
Ernst Bayer und Eberhard Breitmaier

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Tübingen

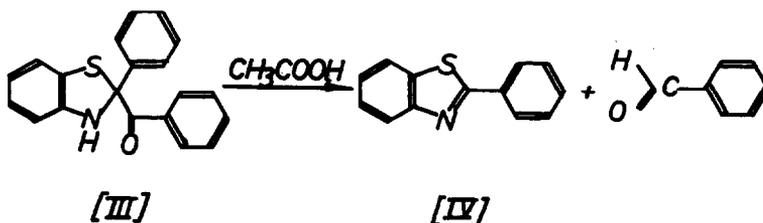
(Received 15 February 1966)

H. Jadamus, Q. Fernando und H. Freiser (1) haben kürzlich die Darstellung des 2,2'-Diphenyl-2,2'-bis-benzthiazolinyls beschrieben. Im Rahmen unserer Arbeiten über die Bis-benzthiazoliny-Mercaptoanil-Umlagerung (2-4) ist uns im Gegensatz dazu die Synthese dieser Verbindung nicht gelungen. Die Konstitution des von H. Jadamus und Mitarb. (1) beschriebenen Produktes war daher zu überprüfen.

Bei der Umsetzung von Aminothiophenol mit Benzil entsteht eine Substanz der Elementarzusammensetzung $C_{20}H_{15}NOS$, der H. Jadamus und Mitarb. (1) die Struktur eines 2-Hydroxy-2,3-diphenyl-benzthiazins-1,4 [I] zugeordnet haben. Beim Erhitzen in Eisessig soll diese Verbindung nach einer nicht näher erläuterten Reaktion in 2,2'-Diphenyl-bis-benzthiazolinyl [II] übergehen.



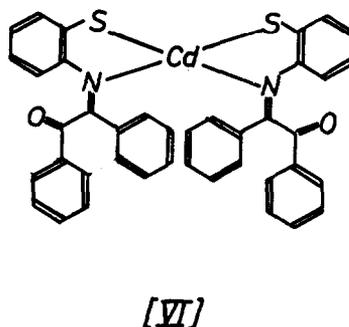
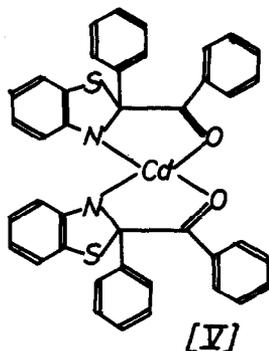
Beide Substanzen lassen sich nach der Beschreibung von H. Jadamus und Mitarb. (1) herstellen und weisen die angegebenen Schmelzpunkte und Analysendaten auf. Bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung des angeblichen Bis-benzthiazolinyls [II] in Benzol wird jedoch überraschenderweise nur ein Wert von 206 gefunden, während sich für [II] 424,6 berechnet. Das IR-Spektrum (Abb. 1) zeigt nicht die für [II] geforderte NH-Valenzschwingung bei etwa 3400 cm^{-1} . Auch im NMR-Spektrum (Abb. 2) läßt sich kein Signal für die Protonen der NH-Gruppen auffinden. Die IR- und NMR-Spektren des angeblichen 2,2'-Diphenyl-2,2'-bis-benzthiazolinyls sind jedoch völlig identisch mit den Spektren des schon von A. W. v. Hofmann (5-7) dargestellten 2-Phenyl-benzthiazols [IV] vom Molekulargewicht 211,3, mit dem auch das gefundene Molekulargewicht von 206 innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt. Der Mischschmelzpunkt eines nach A. W. v. Hofmann (5-7) dargestellten authentischen Präparates zeigt keine Depression. Die angegebene Struktur ist somit falsch. Dies trifft im übrigen auch für das von R. C. Elderfield und E. C. Mc. Clenachan (8) beschriebene 2,2'-Diphenyl-2,2'-bis-benzthiazolinyl zu.



Die Struktur des Benzthiazinderivates [I] ist von H. Jadamus und Mitarb. (1) ohne weitere experimentelle Daten zugeordnet worden und somit ebenfalls noch aufzuklären, da die Entstehung des 2-Phenylbenzthiazols mit Struktur [I] nicht zu vereinbaren ist.

Das IR-Spektrum des vermeintlichen 2-Hydroxy-2,3-diphenylbenzthiazins [I] (Abb. 3) zeigt nun bei 1670 cm^{-1} eine Carbonylbande und bei 3330 cm^{-1} eine charakteristische NH-Bande. Im NMR-Spektrum (Abb. 4) ist das Proton einer NH-Gruppe bei $\tau = 4,4$ ppm deutlich zu erkennen. Mit diesen Daten ist nur die Struktur eines 2-Phenyl-2-benzoyl-benzthiazolins [III] zu vereinbaren. Die Bildung des Phenylbenzthiazols wäre dann eine ungewöhnliche β -Eliminierung, wie sie analog von R. C. Elderfield und E. C. Mc. Clenachan (8) bei der Pyrolyse von 2,2-disubstituierten Benzthiazolinen beobachtet worden ist. Neben 2-Phenylbenzthiazol entsteht bei dieser β -Eliminierung in 80%iger Ausbeute Benzaldehyd, der durch Analyse, Dinitrophenylhydrazon und Spektren identifiziert worden ist.

Auch die Bildung des von den Autoren (1) beschriebenen roten Cadmiumkomplexes erscheint bei der Struktur [III] besser verständlich: Einerseits kann die Komplexbildung direkt mit [III] oder aber unter vorheriger Umlagerung des 2-Phenyl-2-benzoyl-benzthiazolins [III] zum offenkettigen Benzil-2-mercapto-monoanil erfolgen. In beiden Fällen bildet sich dann ein fünfgliedriger Chelatring [V, VI].



Abschließend möchten wir darauf hinweisen, daß das von H. Jadamus und Mitarb. (9) angeblich zuerst dargestellte 2,2'-Bis-benzthiazolidinyl bereits von R. Kuhn und F. Drawert (10) beschrieben worden ist.

LITERATUR

- (1) H. Jadamus, Q. Fernando und H. Freiser, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3057 (1964)
- (2) E. Bayer, Angew. Chemie **73**, 659 (1961)
- (3) E. Bayer, H. Fiedler, K. -L. Hock, D. Otterbach, G. Schenk und W. Voelter, Angew. Chemie **76**, 76 (1964)
- (4) E. Bayer, E. Breitmaier und W. Voelter, unveröffentlicht
- (5) A. W. v. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 2360, 2365 (1879)
- (6) A. W. v. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 1223 (1880)
- (7) M. T. Bogert und F. D. Snell, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1310 (1924)
- (8) R. C. Elderfield und E. C. Mc. Clenachan, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1982 (1960)
- (9) H. Jadamus, Q. Fernando und H. Freiser, Inorg. Chem. **3**, 928 (1964)
- (10) R. Kuhn und F. Drawert, Liebigs Ann. Chem. **570**, 57 (1954).

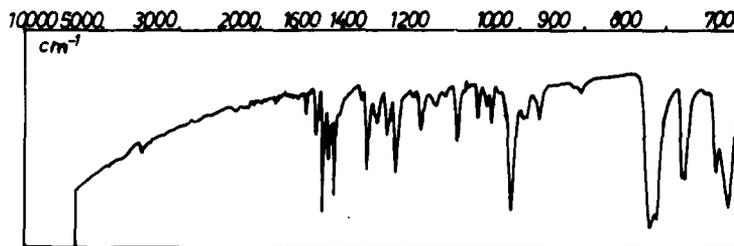


Abb. 1: IR-Spektrum von 2-Phenylbenzthiazol (in KBr)

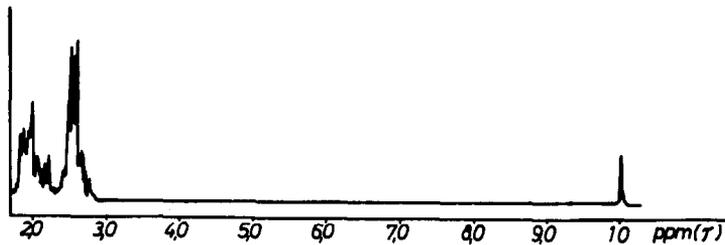
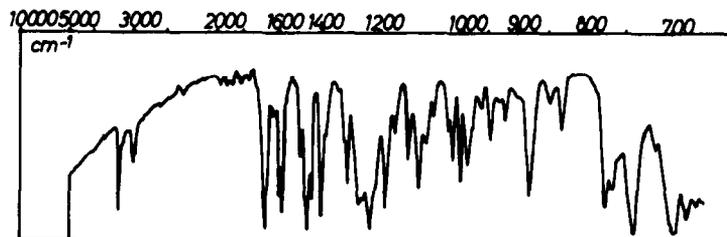
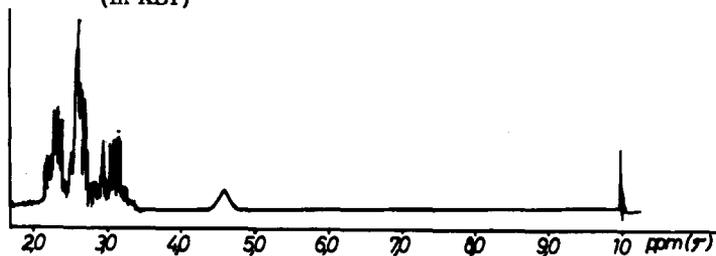
Abb. 2: NMR-Spektrum von 2-Phenylbenzthiazol (in CDCl_3 /Standard: TMS)

Abb. 3: IR-Spektrum von 2-Phenyl-2-benzoyl-benzthiazolin (in KBr)

Abb. 4: NMR-Spektrum von 2-Phenyl-2-benzoyl-benzthiazolin (in CDCl_3 /Standard: TMS)