

hydrogen ions in a manner which is similar to that of formaldehyde². This furnishes the first example of hydration of aromatic aldehydes found polarographically.

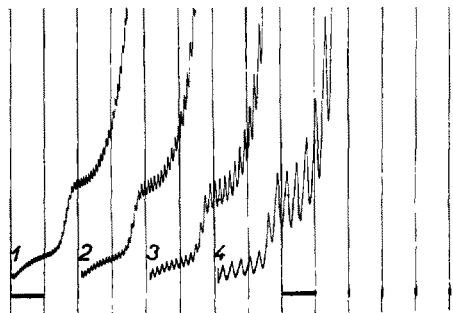


Fig. 2.—Dependence of the height of wave of pyridine-2-aldehyde on the height of the mercury column.

Electrolyte: 2 *N* sulphuric acid; 1.12×10^{-3} *M* pyridine-2-aldehyde; from -0.2 V (satd. cal. elect.); 210 mV/absc.; nitrogen atm.; $s = 1:7$. Curve 1 height of the mercury column 80 cm; 2 60 cm; 3 40 cm; 4 20 cm.

As yet hydration has been observed polarographically only in the case of formaldehyde¹, glycerinaldehyde³, glyoxal⁴, and glyoxalic acid⁵, i.e. of aliphatic aldehydes. Nevertheless the explanation conforms also with the behaviour of a compound closely related to the pyridine-aldehydes, viz. 5-desoxy-pyridoxal⁶, where hydration was supposed from the study of ultraviolet spectra.

The results of this communication will be published in detail elsewhere.

J. VOLKE

Polarographic Institute, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, November 12, 1956.

Zusammenfassung

Aus polarographischen Messungen an den isomeren Pyridinaldehyden ergibt sich, dass diese in wässrigen Lösungen in zwei Formen vorliegen, von denen nur eine polarographisch reduzierbar ist. Der Reduktion unterliegt das freie Aldehyd, während die hydratisierte Form inaktiv ist.

² K. VESELÝ and R. BRDIČKA, Coll. Trav. chim. Tchécosl. 12, 313 (1947). — R. BIEBER and G. TRÜMLER, Helv. chim. Acta 30, 706 (1947).

³ J. TRNKA, Proc. I. Int. Pol. Congr. Prague 3, 512 (1952).

⁴ J. KUTA, Private communication.

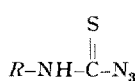
⁵ P. J. ELVING and C. E. BENNETT, J. Amer. chem. Soc. 76, 1412 (1954).

⁶ D. E. METZLER and E. E. SNELL, J. Amer. chem. Soc. 77, 2431 (1955).

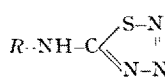
Some Observations on Substituted 5-Aminothiatriazoles

In a recent communication¹, we commented on the anomalous infrared spectra of 'thiocarbamyl azide' (IA) and its phenyl derivative (IB). We now report some spectroscopic data (see table) on 3 other 'thiocarbamyl azides' (*sic*) and some related substances. Again it is

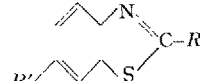
evident that the spectra of these 'thiocarbamyl azides' are conspicuous by the absence of any azide stretching absorption in the 2180–2160 cm^{-1} region². This spectroscopic anomaly we now suggest can best be rationalized by ascribing to the so-called 'thiocarbamyl azides' a cyclic structure of the thiatriazole (II) type³.



I



II

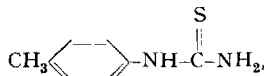


III

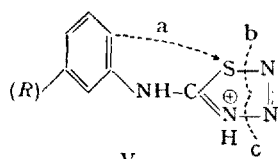
I: A, R = H;
B, R = C_6H_5 ;
C, R = alkyl.

II: A, R = H;
B, R = C_6H_5 ;
C, R = $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$.
D, R = alkyl.

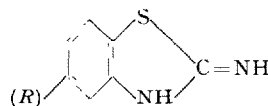
III: A, R = NH_2 , R' = H;
B, R = NH_2 , R' = CH_3 ;
C, R = N_3 , R' = H;
D, R = NH_2 , R' = Cl.



IV



V



VI

Despite their cyclic formulation, the thiatriazoles readily desulphurize in the presence of base¹, the alkyl derivatives (IID), as well as IIA, being roughly five times more prone to loss of sulphur than the aryl compounds. The latter compounds, however, are far more sensitive to phototropism. They are also reactive towards acids. Thus, when 5-phenylaminothiatriazole (IIB) is refluxed in concentrated hydrochloric acid it yields 2-amino-benzothiazole (IIIA), in addition to elimination products. We have now confirmed analogous thiazole formation with 5-*p*-tolylaminothiatriazole (IIC). This in the presence of boiling concentrated hydrochloric acid affords a 36% yield of 2-amino-6-methyl-benzothiazole (IIIB), identified both by its spectroscopic identity with an authentic sample as well as by mixed m.p. therewith, together with *p*-tolylthiourea (IV) in 4% yield, sulphur (ca. 5%) and a so far unidentified substance of formula $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{SO}$, m.p. 136–137°, which depresses the m.p. of IIIB, in ca. 3% yield.

Some observations have also been made with regard to the conversion of IIB into IIIA. It appeared likely previously¹ that this rearrangement involved 2-benzothiazolyl azide (IIIC) as an intermediate. When IIIC was then prepared, its behaviour in acid, viz. a 20% recovery of IIIC after 20 min refluxing in concentrated hydrochloric acid together with its extensive decomposition to a black tar, eliminated this possibility. This

² L. J. BELLAMY, *Infra-red Spectra of Complex Molecules* (Methuen and Co. Ltd., London 1954), chap. 15.

³ This same conclusion was reached independently and almost simultaneously by the author and as informed in private communications by Professors P. A. S. SMITH of the University of Michigan and E. LIEBER of De Paul University.

¹ F. L. SCOTT, Chem. and Ind. 1956, 1350.

Some Infrared Absorption Data

Compound	$> \text{N}-\text{H}^1$	$-\text{N}_3^2$	$> \text{C}=\text{O}^3$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCON}_3$	3292	2162	1684
II, $R = \text{CH}_3$	3303, 3066	—	—
II, $R = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$. .	3190, 3126	—	1475 ³
IIIC	3417, 3175	—	1514 ³
IIIC	—	2147	1616 ⁴ 1476 ⁴

¹ Chap. 12, BELLAMY²; ² Chap. 15, BELLAMY²; ³ See Chap. 22, BELLAMY²; ⁴ Benzothiazole assignment, BELLAMY², p. 228.

non-intervention of IIIC appears further support for the thiatriazole formulation of IIB. The mechanism for the transformation of IIB into IIIA can now be written as: first IIB, or its aryl congeners, oxidizes some hydrochloric acid to chlorine and is itself reduced to an arylthiourea (compare the isolation of IV, above); then this chlorine preferentially oxidizes IIB to an intermediate such as VI, which rearranges to IIIA. In the oxidation of IIB, the bond changes a and (b + c) in V must be simultaneous. When an extraneous oxidizing agent such as manganese dioxide was added to supplement the above sequence it resulted in complex reactions. Thus, when added in small amount to a boiling acid solution of IIB, it eliminated the formation of any sulphur during the acidolysis and not only resulted in a diminished yield (8%) of IIIA but also involved the formation of a yellow intractable resin. When manganese dioxide was added in large excess during the acidolysis of IIB no IIIA resulted. Instead 2-amino-6-chlorobenzothiazole (IIID) was isolated, again with a considerable quantity of resinous material.

FRANCIS L. SCOTT

Department of Chemistry, University of California, Los Angeles, February 6, 1957.

Zusammenfassung

Die IR.-Spektren der sogenannten Thiocarbamylazide lassen mit Wahrscheinlichkeit auf Thiatriazole schliessen. Der Mechanismus der Umlagerung zu substituierten Thiazolen wurde aufgeklärt.

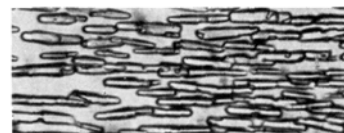
Orientierte Aufwachsungen auf hochpolymeren organischen Stoffen

RICHARDS¹ konnte zeigen, dass Paraffinwachs auf Polyäthylen und Polyäthylensebacat orientiert aufzuwachsen vermag, nicht hingegen auf Guttapercha, Kautschuk, Polyäthylenterephthalat, Polyhexamethylen-adipinamid und Polyhexamethylen-sebacinamid. Zu diesem unterschiedlichen Verhalten der hochpolymeren organischen Stoffe weist RICHARDS darauf hin, dass Polyäthylen und Polyäthylensebacat im Gegensatz zu den anderen für die Verwachsungsversuche herangezogenen hochpolymeren Stoffe sowohl in der Gestalt der Moleküle als auch in der Anordnung der Moleküle in der

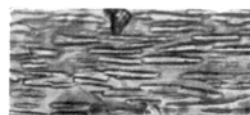
Elementarzelle sehr nahe mit Paraffinwachs übereinstimmen.

Damit erhebt sich allgemein die Frage, wie weit sich die Toleranz hinsichtlich Form und Lage der Moleküle der Verwachsungspartner bei der orientierten Verwachsung auf organischen Hochpolymeren erstreckt.

Als Beitrag zur Klärung dieser Frage wurden Aufwachsungsversuche mit Verbindungen der aromatischen Reihe auf hochpolymeren Stoffen der aliphatischen Reihe, das heisst also zwischen niedermolekularen und hochmolekularen Stoffen von durchgreifend verschiedener Molekülgestalt durchgeführt.



a



b

Orientierte Aufwachsung von Pentachlorphenol auf a) einer Folie von Polyhexamethylen-adipinamid (Nylon 6,6), b) auf einer Chitinsehne
→ Streckrichtung der Folie bzw. Faserrichtung der Sehne.

Es zeigte sich, dass Pentachlorphenol durch Aufdampfen auf eine kaltgestreckte Polyäthylenfolie leicht zur Orientierung zu bringen ist; die nadelförmigen Kristalle des Pentachlorphenols wachsen mit der Nadel längsachse annähernd parallel der Streckrichtung der Polyäthylenfolie auf. Pentachlorphenol, Pentabromphenol, Pentachloranilin und Anthrachinon lassen sich durch Aufdampfen auf kaltgestreckte Folien von Polyhexamethylen-adipinamid (Nylon 6,6) ebenfalls gut zur Orientierung bringen, und zwar verwachsen Pentachlorphenol (Abb. 1a) und Pentachloranilin in nadelförmigen Kristallen mit den Nadellängsachsen annähernd parallel der Streckrichtung des Filmes und die Nadeln des Pentabromphenols und Anthrachinons ausser in der gleichen Weise auch annähernd senkrecht zur Streckrichtung.

In diesem Zusammenhang sei auch die orientierte Aufwachsung von Pentachlorphenol auf den Chitinseiden von Arthropoden mit den Nadellängsachsen annähernd parallel der Faserrichtung des Chitins erwähnt (Abb. 1b). Damit zeichnet sich die Möglichkeit ab, die Oberflächen natürlicher Objekte hochpolymerer organischer Natur auch in kleinstem mikroskopischem Bereich auf Orientierung zu untersuchen. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Durch die Eigendoppelbrechung der Trägerfilme wird die polarisationsmikroskopische Aufklärung der verwachsenden Netzebenen sehr erschwert. Die vollständigen Verwachsungsgesetze konnten daher bis jetzt noch nicht ermittelt werden. Auf Grund eindimensionaler Strukturanalogie erscheinen bereits befriedigend erklärt die Aufwachsungen von Pentachlorphenol (stabil) mit der Nadelachse $b // c$ Polyäthylen (Faserachse) mit $b = 4,97 \text{ \AA}$ und $2c = 6,06 \text{ \AA}$; ebenso Pentachlorphenol

¹ R. B. RICHARDS, J. Polymer Sci. 6, 397 (1951). Vgl. auch J. WILLEMS und I. WILLEMS, Nature, Lond. 178, 429 (1956).

² C. W. BUNN, Trans. Faraday Soc. 35, 482 (1939).