

HANS BEHRINGER und KARL LEIRITZ

Über Naphtho[1.8-*cd*][1.2.6]thiadiazine

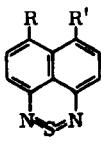
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 2. April 1965)

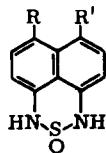
Die präparative Darstellung von Naphtho[1.8-*cd*][1.2.6]thiadiazin (1), seines 6.7-Äthylen-Derivats (2) und des cyclischen Schwefigsäurediamids 3 wird beschrieben. 1 gibt eine symmetrisch substituierte Tetrachlorverbindung 4, aus welcher ein entsprechendes Diamid erhalten wurde.

Eine uns eben zur Kenntnis gelangte, vorläufige Mitteilung von Dietz¹⁾ veranlaßt uns, über einige, diesen neuen Typ von Schwefelheterocyclen betreffende, noch nicht abgeschlossene Versuche zu berichten.

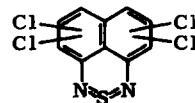
Die Bildung von Naphtho[1.8-*cd*][1.2.6]thiadiazin (1) aus 1.8-Diamino-naphthalin und *N*-Sulfinyl-anilin über das cyclische Schwefigsäurediamid 3 als Zwischenprodukt, das dann beim Erhitzen, z. B. in Benzol oder Toluol, in 1 übergeht, können wir bestätigen. Während 3 in mehr als 90-proz. Ausbeute erhalten wird, befriedigen die Ausbeuten in der 2. Stufe nicht. Wir fanden, daß der Zusatz von Triäthylamin oder Pyridin die Dehydratisierung von 3 stark beschleunigt. Zur präparativen Gewinnung von 1 behandelt man das Diamid 3 mit der molaren Menge *N*-Sulfinyl-anilin unter Zusatz von etwa 10 Gew.-% Triäthylamin, wobei 1 zu 88–95% isoliert werden kann.



1: R = R' = H
2: R, R' = -[CH₂]₂-



3: R = R' = H



4

Ebenfalls bestätigen können wir die leicht erfolgende basische Hydrolyse von 1. Glatt verläuft auch die Solvolyse in 98-proz. Ameisensäure, wobei Perimidin-formiat entsteht.

Aus 5.6-Diamino-acenaphthen wird mit *N*-Sulfinyl-anilin und Triäthylamin in siedendem Benzol unter Überspringen der Amidzwischenstufe gleich das 6.7-Äthylen-naphtho[1.8-*cd*][1.2.6]thiadiazin (2) in 75-proz. Ausbeute erhalten.

Bei Versuchen zur Sulfinylierung von 2.2'-Diamino-biphenyl mit *N*-Sulfinyl-anilin konnte nur Phenazon, mit wäßriger schwefliger Säure bei 200° nur Carbazol isoliert werden. Mit Thionylchlorid in siedendem Benzol entstand vermutlich das *N,N'*-Disulfinyl-2.2'-diaminobiphenyl, das zersetzt ist und bis jetzt nicht rein erhältlich war.

¹⁾ R. Dietz, Chem. Communications (Chem. Soc. [London]) No. 4/1965 (24. 2. 65).

Die Halogenierung von 1 mit elementarem Chlor, Brom oder Jod verlief unübersichtlich und lieferte einen stickstoffhaltigen, schwefelfreien, zersetlichen Feststoff. Jedoch ließ sich bei der Chlorierung mit Phosphorpentachlorid, Dischwefeldichlorid, am besten mit Thionylchlorid, ein Tetrachlorderivat 4*) gewinnen, das auch unmittelbar aus 1.8-Diamino-naphthalin mit Thionylchlorid entstand. Man darf nach diesen Befunden schließen, daß der dem Naphthalin neu angegliederte heterocyclische Ring den Carbocyclylus für diese Art der Substitution aktiviert. Thionylchlorid vermag nämlich Naphthalin erst bei Temperaturen von 170–180° zu chlorieren²⁾.

Erhitzt man 4 mit feuchtem Aceton, so bildet sich das 3 entsprechende Tetrachlor-1H,3H-naphtho[1.8-cd][1.2.6]thiadiazin-2-oxid.

Wie die Muttersubstanz 1 ließ sich das Tetrachlorderivat sauer und basisch zu einem Tetrachlor-1.8-diamino-naphthalin verseifen. Nach dem NMR-Spektrum (Singulett bei $\tau = 2.6$, breites Multiplett mit Schwerpunkt um $\tau = 4.9$, Verhältnis der Flächenintegrale 1:2) besitzt es nur eine Sorte aromatischer Protonen, d. h. die Chlorsubstitution erfolgt symmetrisch.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Hilfe bei dieser Untersuchung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE**)

Naphtho[1.8-cd][1.2.6]thiadiazin (1)

a) 20.4 g (100 mMol) des *Diamids 3* wurden in 300 ccm absol. Benzol unter Röhren suspendiert, 14.0 g (100 mMol) *N-Sulfinyl-anilin* und 2 g *Triäthylamin* zugegeben und unter ständigem Röhren 3 bis 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Schon bevor das Lösungsmittel zum Sieden kommt, tritt intensive Blaufärbung auf. Die Reaktion ist beendet, wenn die SO₂-Entwicklung stark abflaut und alles in Lösung gegangen ist. Die Abtrennung des entstandenen Anilins gelingt hier nicht mit verd. Säure, da der Heterocyclus hydrolysenempfindlich ist. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße benzolische Lösung unter starkem Röhren wurde das Anilin als Hydrochlorid ausgefällt. Dann wurde weitere 10 Min. gekocht, um den überschüss. Chlorwasserstoff zu vertreiben, und noch heiß dekantiert. Der Anilinhydrochlorid-Rückstand wurde zweimal mit je 200 ccm Benzol ausgekocht; die gesammelten Filtrate dampfte man i. Vak. ein. Falls alles Anilin entfernt worden war, kristallisiert der Rückstand beim Stehenlassen durch. Ausb. 17.7 g (95%). Aus Petroläther (80–100°) glänzende, blauschwarze, schuppige Kristalle vom Schmp. 142–143°.

C₁₀H₆N₂S (186.2) Ber. C 64.50 H 3.25 N 15.04 S 17.22
Gef. C 64.27 H 3.09 N 15.18 S 16.96

UV-Spektrum in Dioxan: λ_{max} (ε) 234 (42200), 331 (8100), 344 (8250), 642 m μ (540).

b) Leitet man in eine benzolische Lösung von 1.8-Diamino-naphthalin und etwas Triäthylamin *Schwefeldioxid* ein, so entsteht 1 in 40–50-proz. Ausbeute.

c) Die Dehydratisierung des *Diamids 3* kann auch mit *Phosphoroxichlorid* vorgenommen werden. Mit *Phosphorpentachlorid* wird dagegen das *Tetrachlorderivat 4* gebildet.

d) *Hydrolyse zu 1.8-Diamino-naphthalin*: 1.0 g (5.4 mMol) 1 in 20 ccm Isopropylalkohol wurden mit 3 ccm konz. *Salzsäure* versetzt, wobei die Lösung rasch entfärbt wurde und sich 1.25 g (88 %) farblose Blättchen des *Dihydrochlorids der Base* abschieden.

*) Bisher liegen keine Anhaltspunkte vor, daß es sich um ein Isomerengemisch handelt.

**) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

2) H. Meyer, Mh. Chem. 36, 729 (1915).

e) 1.0 g (5.4 mMol) 1 wurden in der eben erforderlichen Menge heißen Äthanols gelöst und 0.5 ccm Triäthylamin zugegeben. Auch hierbei erfolgte rasche Entfärbung der Lösung. Nach dem Erkalten wurde das *1.8-Diamino-naphthalin* mit Wasser ausgefällt (0.62 g, 80%), aus tiefstidendem Petroläther umkristallisiert und mit authent. Material verglichen (IR-Spektrum (KBr)).

f) *Perimidin aus 1*: 3.7 g (20 mMol) 1 wurden in 50 ccm 98-proz. *Ameisensäure* suspendiert und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach wenigen Min. setzte SO₂-Entwicklung ein, und es entstand eine klare Lösung. Dann wurde die überschüss. Ameisensäure i. Vak. auf dem Wasserbad abdestilliert und der kristalline Rückstand (Formiat der Base) in Wasser gelöst und mit verd. Natriumcarbonatlösung versetzt. Es schieden sich 3.0 g (90%) gelbliche Kristalle ab, nach dem IR-Spektrum (KBr) identisch mit einem nach l. c.³⁾ hergestellten Präparat.

1H.3H-Naphtho[1.8-cd][1.2.6]thiadiazin-2-oxid (3)

a) 16.0 g (100 mMol) *1.8-Diamino-naphthalin* in 100 ccm absol. Benzol wurden mit 14.5 g (100 mMol) *N-Sulfinyl-anilin* unter Rühren 2 Stdn. rückfließend erhitzt, wobei sehr bald die Abscheidung von farblosen Kristallen des Diamids einsetzte. Nach dem Abkühlen wurde der Kristallbrei mit Benzol gewaschen: 19.0 g (93%). Die Substanz kann zur Darstellung des Naphthothiadiazins ohne weitere Reinigung verwendet werden. Sie ist in den üblichen organischen Solventien schwer löslich und verändert sich sowohl beim Erhitzen in OH-haltigen wie in inerten Lösungsmitteln (vgl. oben). Die Analysendaten der aus viel Toluol umkristallisierten Substanz (Zers. ab 160°) lassen daher zu wünschen übrig.

C₁₀H₈N₂OS (204.3) Ber. C 58.80 H 3.95 N 13.71 S 15.70
Gef. C 59.50 H 3.86 N 13.27 S 16.50

b) Im Bombenrohr wurden 16.0 g (100 mMol) *1.8-Diamino-naphthalin* mit 13.8 g (210 mMol) *Schwefeldioxid* und Diisopropyläther im Wasserbad auf 80–90° erhitzt. (Das Schwefeldioxid wurde vorher in eine dünnwandige Ampulle einkondensiert und diese durch rasches Kippen des zugeschmolzenen Rohres zerbrochen.) Beim Erkalten schied sich eine silbrig-glänzende, blättrige Substanz aus. Mit trockenem Benzol wurde das nichtumgesetzte 1.8-Diamino-naphthalin ausgewaschen. Das Reaktionsprodukt war nur in Pyridin und Dimethylformamid löslich. Mit 96-proz. Äthanol und anderen wasserhaltigen Lösungsmitteln entwickelte die Substanz beim Kochen SO₂. Nach dem Umkristallisieren aus viel Toluol zeigte das IR-Spektrum (KBr) Identität mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

6.7-Äthylen-naphtho[1.8-cd][1.2.6]thiadiazin (2): 3.7 g (20 mMol) *5.6-Diamino-acenaphthen* in 50 ccm absol. Benzol wurden mit 6.0 g (40 mMol) *N-Sulfinyl-anilin* unter Zusatz von 2 ccm *Triäthylamin* 5 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt (eine Überhitzung ist unbedingt zu vermeiden). Beim Erkalten der tiefblauen Lösung schieden sich schwarze, glänzende, quaderförmige, große Kristalle vom Schmp. 188–189° ab. Beim Einengen der Mutterlauge konnte weiteres Material gewonnen werden. Insgesamt 3.1 g (75%).

C₁₂H₈N₂S (212.3) Ber. C 67.98 H 3.80 N 13.20 S 15.11
Gef. C 68.03 H 3.82 N 13.01 S 14.90

UV-Spektrum in Dioxan: λ_{max} (ϵ) 233 (45400), 345 (7800), 357 (7700), 690 m μ (520).

Tetrachlor-naphtho[1.8-cd][1.2.6]thiadiazin (4)

a) 7.9 g (50 mMol) *1.8-Diamino-naphthalin* übergoß man mit 50 ccm *Thionylchlorid* und wartete das Abflauen der ersten heftigen Reaktion ab. Die entstandenen Klumpen von 1.8-Diamino-naphthalin-dihydrochlorid wurden während des 12stdg. Erhitzens auf dem Dampfbad durch wiederholtes, heftiges Rühren zerkleinert. Dann destillierte man das überschüss.

³⁾ A. Sachs, Liebigs Ann. Chem. 365, 83 (1909).

Thionylchlorid i. Vak. ab, wobei zur völligen Entfernung zweimal ca. 50 ccm Toluol zugesetzt und wieder abdestilliert wurden. Der pulverige Rückstand wurde mit 100 ccm heißem Toluol extrahiert, beim Einengen der blauen Lösungen kristallisierte das Produkt in fast schwarzen, feinen, verfilzten Nadeln aus, die keinen Schmp. besitzen und sich erst ab 320° langsam zersetzen. Ausbeuten 6.5–8.1 g (40–50%). Zur Analyse wurde noch 3 mal aus Toluol umkristallisiert.

$C_{10}H_2Cl_4N_2S$ (324.0) Ber. C 37.07 H 0.62 Cl 43.77 N 8.65 S 9.90
Gef. C 37.33 H 0.89 Cl 43.74 N 8.37 S 9.98

UV-Spektrum in Dioxan: λ_{max} (ϵ) 252 (37000), 361 (10100), 375 (11200), 597 m μ (700).

b) 3.7 g (20 mMol) 1 in 50 ccm trockenem Benzol wurden mit 25 ccm *Thionylchlorid* versetzt und 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht; hierauf dampfte man i. Vak. alles Flüchtige ab. Das schwarze, pulverige Reaktionsprodukt wurde mit heißem Toluol ausgekocht. Beim Einengen des Extrakts wurden 3.3 g (40%) des auch nach a) erhältlichen Produkts isoliert (Vergleich der IR-Spektren (KBr)).

c) Auch das aus dem *Diamid 3* durch Erhitzen mit *Thionylchlorid* in Benzol auf dem Wasserbad erhaltene Produkt war mit dem obigen *Tetrachlorderivat* identisch (Vergleich der IR-Spektren). Ausb. 40%.

d) 5.0 g (27 mMol) 1 in 50 ccm Benzol wurden mit 15 ccm *Dischwefeldichlorid* versetzt, wobei unter mäßiger Erwärmung sofort Chlorwasserstoffentwicklung eintrat. Etwa nach einer Stde. flautete die Reaktion sehr merklich ab, weshalb noch 4 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach dem Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. auf dem Wasserbad wurde der Rückstand mehrmals mit kleinen Mengen Toluol ausgekocht. In den ersten Fraktionen fand sich wieder *Tetrachlornaphthothiadiazin*. Aus den schwerer löslichen Anteilen wurde ein Feststoff isoliert, der nach Behandeln mit wenig Tetrahydrofuran in schwarzen Nadeln (Sintern ab 300°, kein Schmelzen bis 350°) anfiel, die Chlor, Stickstoff und erheblich mehr (21.6 %) Schwefel enthalten als 4.

Tetrachlor-1H.3H-naphtho[1.8-cd][1.2.6]thiadiazin-2-oxid: 3.24 g (10 mMol) 4 wurden in 50 ccm mit Calciumchlorid kurz vorgetrocknetem Aceton 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Gegen Ende der Reaktionszeit hellte sich die zuerst dunkelblaue Lösung auf; es schieden sich bereits in der Wärme feine, farblose verfilzte Nadeln aus. Das Lösungsmittel wurde auf dem Dampfbad abdestilliert und der Rückstand mit heißem Toluol extrahiert: 2.6 g (78 %) grünstichige Nadeln. Zur Analyse wurde noch 3 mal aus trockenem Dioxan umkristallisiert. Die Substanz zersetzt sich bei 245°, ohne zu schmelzen.

$C_{10}H_4Cl_4N_2OS$ (342.1) Ber. C 35.12 H 1.18 Cl 41.35 N 8.19 S 9.35
Gef. C 35.30 H 1.22 Cl 41.28 N 8.06 S 9.27

Tetrachlor-1.8-diamino-naphthalin: 1.62 g (5.0 mMol) 4 wurden in 20 ccm Isopropylalkohol aufgeschämmmt, mit 2 ccm *Triäthylamin* versetzt und 15 Min. gekocht. Die blaue Substanz ging dabei unter Entfärbung in Lösung. Dann wurde heiß filtriert und im geschlossenen Gefäß das Amin zur Kristallisation gebracht: hellbraune Nadeln, die zur Analyse 3 mal aus Isopropylalkohol und einmal aus Cyclohexan umkristallisiert wurden. Beginnende Zers. bei 160°.

$C_{10}H_6Cl_4N_2$ (296.0) Ber. C 40.57 H 2.05 Cl 47.91 N 9.46
Gef. C 40.44 H 2.25 Cl 47.75 N 9.15

Das NMR-Spektrum wurde in trockenem wie in wassergesättigtem Deuterochloroform aufgenommen. [235/65]