

In gleicher Weise wurden Octaacetylcellobiose mit einer Ausbeute von 93% und Tetraacetyl-2,4,6-Tribromphenol- $\beta$ -D-glucosid (unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel) mit einer Ausbeute von 77% verseift.

#### 7. Verseifung von $\beta$ -Pentaacetylglucose mit Kalzium-äthylat

2 g Kalzium wurden in 100 cm Äthanol absolutissim. gelöst und zu der auf 30° abgekühlten Lösung 9,6 g  $\beta$ -Pentaacetylglucose, die in 25 cm Chloroform gelöst war, zugesetzt. Das Gemisch wurde 3 Std. auf der Maschine bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wurde das Kalzium durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  als Karbonat gefällt und abgesaugt. Der Rückstand wurde mehrmals mit Alkohol und Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde i. V. stark eingengt, mit Wasser versetzt und die wäßrige Lösung mehrfach mit Chloroform gewaschen. Die wäßrige Phase wurde nach dem Klären mit etwas Kohle i. V. eingedampft. Der Rückstand (5 g) war ein schwach gelblicher Sirup, der nach längerem Stehen kristallisierte und durch Bildung des Osazons als Glukose identifiziert wurde.

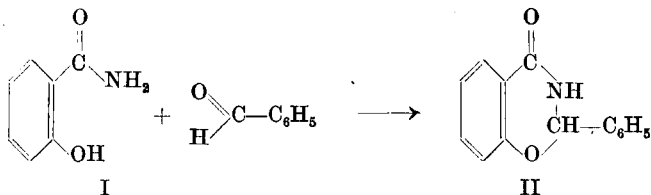
1241. Horst Böhme und Wilhelm Schmidt

## Über Kondensationsprodukte von Aldehyden und Ketonen mit Thiosalizylsäure-amid

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 5. Mai 1953)

Salizylsäureamid (I) läßt sich mit Aldehyden unter Bildung von Derivaten des 4-Oxo-dihydro-5,6-benzo-1,3-oxazins (II) kondensieren, wie als erste C. A. Keane und W. W. S. Nicholls<sup>1)</sup> sowie A. W. Titherley<sup>2)</sup> am Beispiel des Benzaldehyds gezeigt haben.



Diese Reaktion ist später noch häufiger untersucht worden, worüber kürzlich B. W. Horrom und H. E. Zaugg<sup>3)</sup> zusammenfassend berichtet haben. Es erschien aussichtsreich, in ähnlicher Weise Thiosalizylsäureamid (III) zu kondensieren, wobei man Derivate des 4-Oxo-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazins erhalten sollte, die bis dahin noch nicht im Schrifttum beschrieben waren und auch vom pharmakologischen Standpunkt Interesse hatten.

Wir gingen zunächst von Benzaldehyd aus, der im Gemisch mit der äquimolaren Menge Thiosalizylsäure-amid (III)<sup>4)</sup> in Gegenwart von Äthanol bei 50° mit Chlorwasserstoff behandelt wurde. Hierbei trat zunächst vollständige Lösung ein, so-

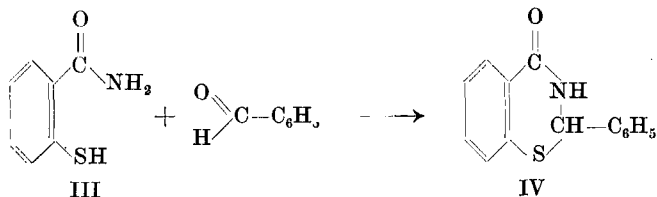
<sup>1)</sup> J. chem. Soc. (London), 91, 266 (1907).

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. (London), 91, 1419 (1907).

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 721 (1950).

<sup>4)</sup> A. Reissert und E. Manns, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1308 (1928).

dann erstarrte das Ganze und es ließ sich ohne Schwierigkeit 4-Oxo-2-phenyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin (IV) isolieren.



In ähnlicher Weise konnten die entsprechenden Abkömmlinge von o-Chlor-benzaldehyd:

4-Oxo-2-[2-chlor-phenyl]-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin,

Azetalddehyd:

4-Oxo-2-methyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin,

Propionaldehyd:

4-Oxo-2-äthyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin,

Azeton:

4-Oxo-2,2-dimethyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin,

p-Brom-azetophenon:

4-Oxo-2-methyl-2-[4-brom-phenyl]-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin,

Zyklohexanon:

4-Oxo-2,3-pentamethylen-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin,

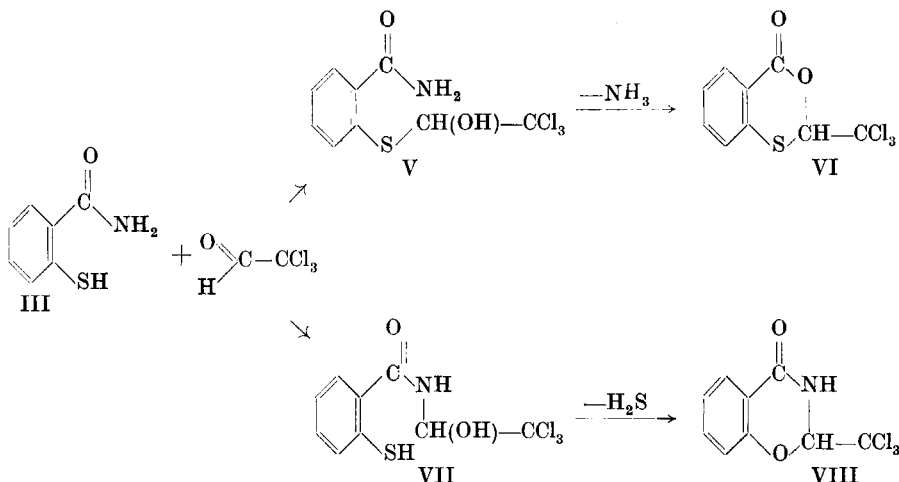
Azetessigester:

4-Oxo-2-methyl-2-carbaethoxymethyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin

dargestellt werden. Alle diese Stoffe kristallisieren gut und fallen in guten Ausbeuten an. Formaldehyd lieferte hingegen ein polymeres Produkt in Form eines festen, gelblichen Harzes, wie dies ähnlich auch *B. W. Horrom* und *H. E. Zarigg*<sup>3)</sup> bei der Kondensation mit Salizylsäure-amid (I) beobachteten.

Eine Ausnahme machte ferner Chloral. Es lieferte bei der Kondensation mit Thiosalizylsäure-amid (III) nicht die erwartete stickstoffhaltige, heterozyklische Verbindung, sondern das Thioxan-Derivat (VI), das sich erwartungsgemäß auch durch Kondensation von Thiosalizylsäure mit Chloral darstellen ließ.

Obgleich Zwischenverbindungen nicht isoliert werden konnten, ist anzunehmen, daß der eigentlichen Kondensation eine Anlagerung der Oxo-Verbindung an die Mercapto- oder Amidgruppe vorausgeht und dann durch Austritt von Wasser der Ringschluß zustande kommt. Erfahrungen, die bei der Kondensation des Thiosalizylsäureamids (III) mit Chloral gemacht wurden, sprechen dafür, daß beide Wege beschritten werden. Es wurde nämlich, wie bereits gesagt, hierbei nicht das erwartete Benzothiazinderivat gewonnen, sondern 4-Oxo-2-trichlormethyl-5,6-benzo-1,3-thioxan (VI), eine Reaktion, die über das Halbmercaptopal des Chlorals (V) verlaufen dürfte durch Abspaltung von Ammoniak, das als Ammoniumsalz in der Reaktionslösung nachweisbar ist.



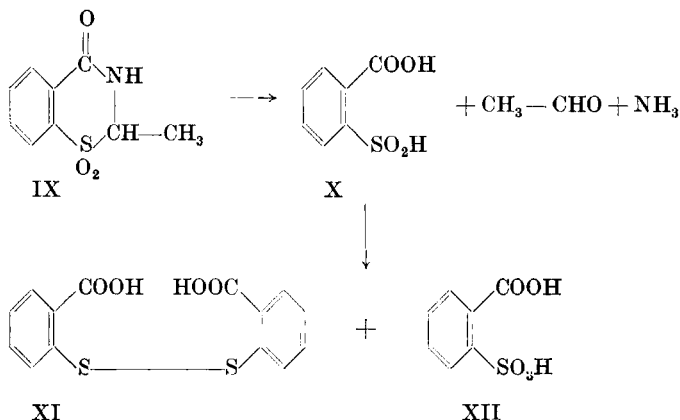
Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ist durch die benachbarte Trichlormethylgruppe so stark azidifiziert, daß nicht wie bei den übrigen Kondensationen die Hydroxylgruppe austritt, sondern der Wasserstoff mit der Amidgruppe unter Ammoniakbildung reagiert, und anschließend Ringschluß zum Thioxanderivat (VI) eintritt. Die Ausnahmestellung des Chlorals wird damit auf die sauren Eigenschaften der Hydroxylgruppe zurückgeführt, die an dem der Trichlormethylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom steht, in ähnlicher Weise wie dies für den „sauren“ Charakter des Chloralhydrates gilt<sup>5)</sup>. Die Tatsache, daß sich bei der Umsetzung zwischen Chloral und Thiosalizylsäure-amid außerdem Schwefelwasserstoff nachweisen ließ, zeigt jedoch, daß auch in diesem Falle die Reaktion nicht auf einem Wege erfolgt, sondern, daß daneben auch das Anlagerungsprodukt der Säureamidgruppe an den Carbonylsauerstoff als Zwischenprodukt (VII) auftritt, das unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff vermutlich zum Oxazinderivat (VIII) führt. Diese Reaktion tritt jedoch in nur geringem Umfange ein; das Oxazinderivat (VIII) wurde nicht isoliert, es ist bereits früher von *H. P. Kaufmann*<sup>6)</sup> durch Kondensation von Salizylsäure-amid mit Chloral über die isolierbare Zwischenstufe des N-Chloralsalizylsäure-amids dargestellt worden.

Durch Oxydation mit Peressigsäure gelang die Überführung der 4-Oxo-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazine in die gleichfalls gut kristallisierenden Sulfone. Daß in diesem Fall das Oxydationsmittel am Schwefel angreift, wurde durch Verseifen mit Salzsäure bewiesen, wobei als Spaltprodukte Ammoniak, die als Ausgangsmaterial verwendete Oxo-Verbindung und Benzoessäure-sulfinsäure-(2) (X) zu isolieren waren. Beim 4-Oxo-2-methyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin-S-dioxyd (IX) ist der Zerfall somit folgendermaßen zu formulieren.

Das gebildete Ammoniak ließ sich nach Versetzen mit Alkali quantitativ aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren. Azetaldehyd wurde als p-Nitrophenyl-hydrazone nachgewiesen. Benzoessäure-sulfinsäure-(2) (X) gab sich durch ihren Schmelzpunkt zu erkennen; sie ließ sich auch azidimetrisch oder oxydimetrisch titrieren und

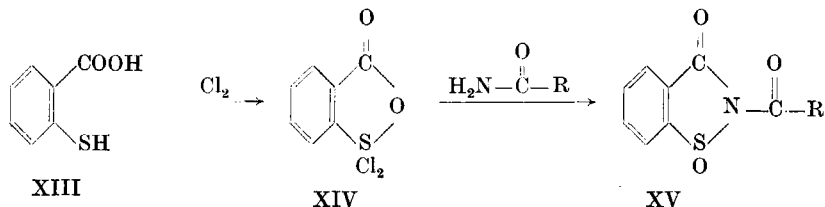
<sup>5)</sup> *H. Meerwein, Th. Bersin und W. Burneleit*, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1006 (1929), konnten diesen sauren Charakter z. B. bei der Umsetzung mit Diazomethan zeigen, die zum Dimethyl-azetal des Chlorals führt.

<sup>6)</sup> Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 265/37, 237 (1927).



zeigte schließlich beim Erhitzen die charakteristische Disproportionierung in Diphenyldisulfid-dikarbonsäure-(2,2') (XI) und Benzoesäure-sulfonsäure-(2) (XII)<sup>7)</sup>.

Nach Abschluß der experimentellen Arbeit<sup>8)</sup> erhielten wir durch den kürzlich erschienenen Band IV des Werkes „Synthetische Methoden der organischen Chemie“ von W. Theilheimer<sup>9)</sup> Kenntnis von einer Untersuchung von I. S. Ingram und E. W. McClelland<sup>10)</sup>, die im Register des Chemischen Zentralblattes bisher nicht erfaßt ist. Diese Autoren haben durch Chlorierung von Thiosalizylsäure (XIII) und Kondensation des Chlorierungsproduktes (XIV) mit Säureamiden Azyl-dihydro-benzisothiazolon-S-oxyde (XV)<sup>11)</sup> hergestellt,



und diese Verbindungen bzw. Azyl-dihydro-benzisothiazolone mit Zink und Salzsäure reduziert, wobei unter Erweiterung des Heteroringes Bildung von 4-Oxo-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazinen eintritt. Auf diesem anderen Wege sind die oben beschriebenen Kondensationsprodukte von Thiosalizylsäureamid und Azetaldehyd bzw. Propionaldehyd gewonnen worden. Die Angaben hinsichtlich der Eigenschaften dieser Stoffe stimmen bestens mit den von uns gefundenen überein.

Die Oxydation des 4-Oxo-2-methyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazins zu dem entsprechenden Sulfon (IX) ist Ingram und McClelland<sup>10)</sup> nicht gelungen. Sie haben deshalb den Umweg über die am Stickstoff azetylierte Verbindung gewählt und kamen dann zu dem gleichen Sulfon (IX), das wir direkt unter Verwendung von Peressigsäure erhalten haben.

In recht undurchsichtiger Reaktion haben Ingram und McClelland<sup>11)</sup> schließlich auch das von uns dargestellte Derivat des Benzaldehyds (IV) durch Erhitzen von Diphenyl-

<sup>7)</sup> W. B. Price und S. Smiles, J. chem. Soc. (London), 1928, 2858.

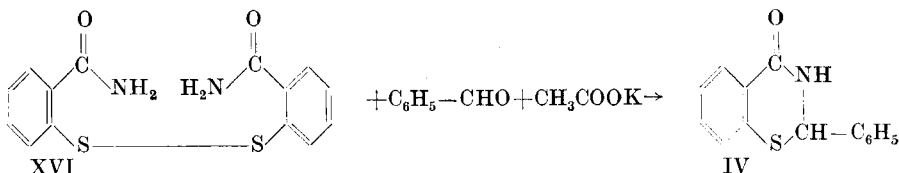
<sup>8)</sup> Diplom-Arbeit W. Schmidt, Marburg 1951.

<sup>9)</sup> Verlag S. Karger, Basel und New York 1950.

<sup>10)</sup> J. chem. Soc. (London), 1947, 763.

<sup>11)</sup> I. E. Hart, E. W. McClelland, F. S. Fowkes, J. chem. Soc. (London), 1938, 2114.

disulfid-dicarbonsäure-(2,2')-diamid (XVI) mit Benzaldehyd und geschmolzenem Kaliumazetat erhalten.



Diese Darstellungsweise war auf Benzaldehyd beschränkt und mit anderen Oxo-Verbindungen nicht durchführbar.

### Beschreibung der Versuche

#### 4-Oxo-2-phenyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin

Als Kondensationsgefäß diente ein Saugrohr von etwa 75 ml Inhalt, das mit Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehen war. In dem vorher mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Rohr wurden 6,0 g fein gepulvertes Thiosalizylsäure-amid, 4,0 g im  $\text{CO}_2$ -Strom destillierter Benzaldehyd und 8,0 g über Natrium destilliertes Äthanol miteinander vermischt. Im Wasserbad wurde das Ganze auf  $50^\circ$  erhitzt und dann unter Umschütteln ein Strom von trockenem HCl eingeleitet. Während die Temperatur bis auf  $75^\circ$  anstieg, ging das Thiosalizylsäure-amid im Verlauf von einigen Minuten völlig in Lösung. Als sich bald danach kristalline Flocken abzuscheiden begannen, wurde der HCl-Strom unterbrochen. Die Mischung erstarrte in kurzer Zeit vollständig. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt durch Waschen mit 50%igem Äthanol vom Benzaldehyd befreit und von Thiosalizylsäure-amid durch nachfolgendes Verreiben mit etwa 40 ml 2n-NaOH. Nach Absaugen und Waschen mit 50%igem Äthanol wurden 7,3 g Rohprodukt (77% d. Th.) erhalten. Farblose, würfel- oder quaderförmige Kristalle, Schmp.  $177^\circ$  (aus Äthanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ONS}$  (241,3) Ber.: C 69,68 H 4,60 N 5,81 S 13,29  
Gef.: » 69,63 » 4,78 » 5,69 » 13,53

#### 4-Oxo-2-(2-chlor-phenyl)-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin

Ein Gemisch von 3,0 g Thiosalizylsäure-amid, 2,8 g o-Chlorbenzaldehyd und 30 ml abs. Äther wurden erwärmt und unter Umschütteln HCl eingeleitet, wobei das Amid im Verlaufe weniger Minuten in Lösung ging. Aus dem Reaktionsgemisch schieden sich über Nacht feine farblose Nadeln aus, die abgesaugt und gründlich mit Äther gewaschen wurden. Schmp.  $183\text{--}184^\circ$  (aus Äthanol), Ausbeute: 3,1 g (57% d. Th.).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ONClS}$  (275,8) Ber.: C 60,98 H 3,66 N 5,08 Cl 12,86 S 11,63  
Gef.: » 60,60 » 3,81 » 5,44 » 12,61 » 11,43

#### 4-Oxo-2-methyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin

In 10 ml im Vakuum unter  $\text{CO}_2$  destillierten Paraldehyd wurde 2 Min. lang HCl eingeleitet und anschließend 10 g fein verriebenes Thiosalizylsäure-amid unter Umrühren eingetragen. Das Amid ging schnell in Lösung; die Temperatur stieg dabei auf  $42^\circ$  an und unter Schäumen setzte lebhafte Reaktion ein. Die Mischung erstarrte schnell, und die Temperatur wurde eine halbe Stunde auf  $50^\circ$  gehalten. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde zerkleinert und mit 30 ml 2 n-NaOH digeriert. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen wurde aus Methanol umkristallisiert, farblose Nadeln, Schmp.  $177^\circ$ , Ausbeute: 8,5 g (73% d. Th.).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ONS}$  (179,2) Ber.: C 60,31 H 5,06 N 7,82 S 17,89  
Gef.: » 60,39 » 4,97 » 7,97 » 17,07

#### 4-Oxo-2-äthyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin

In 5 ml Propionaldehyd wurde etwa 1 Min. lang HCl eingeleitet. Nach dem Vermischen mit 2,0 g Thiosalizylsäure-amid trat unter Erwärmen auf  $50\text{--}60^\circ$  und leb-

haftem Schäumen Reaktion ein. Der überschüssige Aldehyd wurde im Vakuum entfernt. Die hinterbleibende, dunkelgefärbte Masse lieferte durch Verrühren mit Äther eine farblose, kristalline Substanz, die zunächst mit 2 n-NaOH verrührt und nach dem Absaugen sowie Waschen mit Wasser getrocknet wurde. Schmp. 113° (aus Äthanol), Ausbeute: 0,7 g (28% d. Th.).

$C_{10}H_{11}ONS$  (193,3) Ber.: C 62,14 H 5,74 N 7,25 S 16,59  
Gef.: » 61,99 » 5,77 » 7,71 » 16,39

#### 4-Oxo-2,2-dimethyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin

In 15 g Azeton<sup>12)</sup> wurde 2 Min. lang HCl eingeleitet und dann 10 g fein verriebenes Thiosalizylsäure-amid zugefügt. Hierbei erfolgte ein schneller Temperaturanstieg auf etwa 50°, und das Amid ging vollständig in Lösung. Beim Abkühlen schieden sich feine, farblose Kristallnadeln ab. Sie wurden abgesaugt, zunächst mit Azeton, dann mit Petroläther gewaschen. Schmp. 148–149° (aus Isopropanol). Ausbeute: 8,6 g (68% d. Th.).

$C_{10}H_{11}ONS$  (193,3) Ber.: C 62,14 H 5,74 N 7,25 S 16,59  
Gef.: » 62,18 » 5,70 » 7,56 » 17,03

#### 4-Oxo-2-methyl-2-(4-brom-phenyl)-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin

3,0 g p-Brom-azetophenon wurden in 20 ml Chloroform gelöst und 2,3 g Thiosalizylsäure-amid zugesetzt. Anschließend wurde bis zur Lösung des Amids HCl eingeleitet. Nach dem Abdampfen des Chloroforms im Vakuum blieb ein gelblich gefärbter, fester Rückstand, der durch Waschen mit Äthanol und Petroläther, sowie anschließend 2 n-NaOH und Wasser gereinigt wurde. Farbloses Prismen, Schmp. 227° (aus Methanol), Ausbeute: 1,5 g (30% d. Th.).

$C_{15}H_{12}ONBrS$  (334,2) Ber.: C 53,90 H 3,62 N 4,19 Br 23,91 S 9,59  
Gef.: » 54,01 » 3,67 » 4,10 » 24,22 » 9,25

#### 4-Oxo-2,2-pentamethylen-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin

In ein Gemisch von 8,0 g Thiosalizylsäure-amid, 5,2 g frisch destilliertem Cyclohexanon und 10 ml abs. Alkohol wurde unter Umschütteln HCl eingeleitet. Während das Amid schnell in Lösung ging, stieg die Temperatur auf etwa 70° an. Sobald sich alles gelöst hatte und die Abscheidung kristalliner Flocken zu beobachten war, wurde der HCl-Strom unterbrochen. Die Mischung erstarrte in wenigen Minuten vollkommen. Sie wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Äthanol sowie 2 n-NaOH digeriert, erneut abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Großflächige Kristallblättchen, Schmp. 196° (aus Isopropanol), Ausbeute: 8,7 g (72% d. Th.).

$C_{13}H_{15}ONS$  (233,3) Ber.: C 66,92 H 6,48 N 6,00 S 13,74  
Gef.: » 67,20 » 6,54 » 6,16 » 13,61

#### 4-Oxo-2-methyl-2-carbaethoxymethyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin

In 10 ml frisch destilliertem Azetessigester wurde 2 Min. lang HCl eingeleitet, dann unter Umrühren 2,8 g Thiosalizylsäure-amid eingetragen und bis zur völligen Lösung weiterhin HCl durchgeleitet, wobei die Temperatur bis auf 42° anstieg; sie wurde durch Einstellen in ein Wasserbad 30 Min. auf 50–60° gehalten. Die durch Wasserabscheidung getriebene Lösung blieb über Nacht stehen. Sodann wurde der überschüssige Azetessigester im Vakuum abdestilliert. Es blieb ein zähes, braunes Öl zurück, das bald kristallin erstarrte; es wurde mit 2 n-Natronlauge verrührt, abgesaugt und mit Wasser sowie verd. Äthanol gewaschen. Die Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt betrug 2,7 g (56% d. Th.). Feine, farblose Nadeln, Schmp. 95° (aus verd. Alkohol).

$C_{13}H_{15}O_3NS$  (265,3) Ber.: C 58,85 H 5,70 N 5,28 S 12,08  
Gef.: » 58,98 » 5,73 » 5,40 » 12,50

<sup>12)</sup> Gereinigt nach der Vorschrift von J. B. Conant und W. R. Kirner, J. Amer. chem. Soc. (46, 245 (1924).

## 4-Oxo-2-trichlormethyl-5,6-benzo-1,3-thioxan

1. 7,5 g Thiosalizylsäure wurden mit 14,5 g Trichlor-azetaldehyd verrührt. Die Mischung erwärmte sich sofort und wurde zur Beendigung der Reaktion eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Es bildete sich ein gelbes Öl, das im Vakuum vom überschüssigem Chloral befreit wurde. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und noch einmal im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb ein graubraunes, nach dem Erkalten erstarrendes Rohprodukt, das aus wenig Äthanol oder verd. Essigsäure umkristallisiert wurde. Feine farblose Blättchen, Schmp. 98°, Ausbeute: 9,5 g (69% d. Th.).

2. Bei Verwendung von Thiosalicylsäure-amid an Stelle von Thiosalizylsäure und Einleitung von HCl entstand die gleiche Verbindung. Man beobachtet während der Reaktion eine geringe Entwicklung von Schwefelwasserstoff (Geruch, Bleiazetat-Papier). Nach dem Lösen des Reaktionsproduktes in Chloroform wurde vom gebildeten Ammoniumchlorid abfiltriert und wie oben verfahren.

$C_9H_5O_2Cl_3S$  (283,6)    Ber.: C 38,12   H 1,78   Cl 37,51   S 11,31  
Gef.: » 37,96   » 1,74   » 37,14   » 10,82

## 4-Oxo-2-methyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin-S-dioxyd

2,0 g 4-Oxo-2-methyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin wurden in 20 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst. Zu der erkalteten Lösung wurde tropfenweise eine Lösung von Peressigsäure in Eisessig<sup>13)</sup> hinzugegeben. Die Menge des Oxydationsmittels war so bemessen, daß auf 1 Mol des Kondensationsproduktes 2,5 Mol Peressigsäure kamen. Die Mischung begann sich während des Zutropfens schnell auf 50–60° zu erwärmen.

Nach 24stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die Mischung in 75 ml Wasser gegossen und auf dem Wasserbad auf etwa die Hälfte eingedampft. Dieses Abdampfen wurde zur Verdrängung der Essigsäure nach erneutem Wasserzusatz mehrfach wiederholt. Aus der schließlich bis auf 30 ml eingeeengten, wäßrigen Lösung schied sich beim Abkühlen das Sulfon in Form farbloser Nadeln ab, die abgesaugt, zunächst aus Wasser, dann aus Isopropanol umkristallisiert wurden. Schmp. 162–163° (unter Zersetzung), Ausbeute: 1,3 g (55% d. Th.).

$C_9H_9O_3NS$  (211,2)    Ber.: C 51,17   H 4,30   N 6,63   S 15,18  
Gef.: » 50,91   » 4,28   » 6,50   » 14,92

## Spaltung von 4-Oxo-2-methyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin-S-dioxyd

## 1. Nachweis von Benzoessäure-sulfinsäure-(2)

2,5 g Sulfon wurden mit 30 ml 2 n-Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 1 Std. war Abscheidung von Kristallen zu beobachten. Der bei längerem Erhitzen sich ständig vermehrende Niederschlag zeigte nach dem Absaugen und Trocknen den Schmp. 289° der Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2,2'). Hieraus war zu schließen, daß die primär entstehende Benzoessäure-sulfinsäure-(2) sich genau wie beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt<sup>7)</sup> auch bei längerem Kochen in salzsaurer Lösung in Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2,2') disproportioniert.

In einem weiteren Ansatz wurde das Erhitzen unterbrochen, als die ersten Kristalle sich abschieden. Nach kurzem Abkühlen der Reaktionslösung wurde abgesaugt; aus der Mutterlauge schieden sich beim Erkalten farblose Nadeln vom Schmp. 124–126° aus, die das charakteristische Verhalten der Benzoessäure-sulfinsäure-(2) zeigten, d. h. bei höherer Temperatur erstarrte die Schmelze wieder und schmolz endgültig zwischen 287 und 291°.

0,1065 g der isolierten Benzoessäure-sulfinsäure-(2) wurde in überschüssiger 0,1 n-NaOH gelöst und mit 0,1 n-HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Ber.: 11,4 ml 0,1 n-NaOH, Gef.: 10,9 m.

<sup>13)</sup> J. D'Ans und J. Maltern, Chemiker-Ztg. 74, 435 (1950).

0,0266 g der isolierten Benzoesäure-sulfinsäure-(2) wurden in 100 ml 1 n-NaOH gelöst, mit 25 ml 0,02 mol-KMnO<sub>4</sub> versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde gebildetes Mangandioxyd abgesaugt, dem Filtrat 1 g Kaliumjodid zugesetzt und nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure das frei werdende Jod mit Thio-sulfat titriert. Ber.: 4,76 ml 0,02 mol-KMnO<sub>4</sub>, Gef.: 4,76 ml.

Am Beispiel von Benzolsulfinsäure war vorher gezeigt worden, daß unter den ge-wählten Bedingungen 2 Äquivalente Sauerstoff zur Überführung in die Sulfonsäure ver-braucht werden.

0,0489 g Subst.: Ber.: 11,50 ml 0,02 mol-KMnO<sub>4</sub>, Gef.: 11,50 ml.

## 2. Nachweis von Azetaldehyd

Beim Kochen von 4-Oxo-2-methyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin-S-dioxyd mit 2 n-HCl trat deutlicher Geruch nach Azetaldehyd auf, dessen Identifizierung durch Überführung in das p-Nitrophenylhydrazon erfolgte. Der frei werdende Aldehyd wurde im CO<sub>2</sub>-Strom in p-Nitrophenylhydrazin-Lösung übergetrieben. Schon nach kurzer Zeit bildeten sich gelbe Kristallnadeln. Nach dem Absaugen, Waschen mit wenig verd. Alkohol und Trocknen, Schmp. und Mischschmp. 128—129°.

## 3. Nachweis von Ammoniak

Das bei der Spaltung des Sulfons mit Säure gebildete Ammoniak lag als Ammonium-chlorid in der Reaktionslösung vor. Zur quantitativen Ermittlung wurden 0,1737 g Sulfon wie vorstehend beschrieben gespalten. Die vom Aldehyd und der Benzoesäuresulfinsäure-(2) befreite saure Lösung wurde quantitativ in einer Apparatur nach *Wagner-Parnas* überführt und Ammoniak übergetrieben. Ber.: 8,22 ml 0,1 n-HCl, Gef.: 8,21 ml.

## 4-Oxo-2,2-dimethyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin-S-dioxyd

6,0 g 4-Oxo-2,2-dimethyl-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin wurden unter schwachem Erwärmen in 35 ml Eisessig gelöst. Beim Zutropfen von 9 ml 30%ig. Wasser-stoffperoxyd (entsprechend 2,5 Mol Peroxyd) trat Trübung und Abscheidung eines ge-ringen Niederschlages ein. Nach kurzer Zeit setzte unter starker Erwärmung die Reaktion unter Gelbfärbung der Lösung ein. Nach eintägigem Stehenlassen wurde filtriert und in 250 ml Wasser eingegossen. Die ausgefallenen, feinen Nadeln wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sie färben sich beim Erhitzen oberhalb 160° dunkel, bei 168—169° tritt völlige Zersetzung ein. Ausbeute 0,9 g (13% d. Th.).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS (225,3) · Ber.: C 53,32 H 4,92 N 6,22 S 14,23  
Gef.: » 53,68 » 5,09 » 6,30 » 14,28

## 4-Oxo-2,2-pentamethylen-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin-S-dioxyd

5,0 g 4-Oxo-2,2-pentamethylen-dihydro-5,6-benzo-1,3-thiazin wurden unter Erwärmen in 70 ml Eisessig gelöst. In die noch warme Lösung wurden unter Um-schütteln 6,1 g 30%iges Wasserstoffperoxyd eingetropft (2,5 Mole auf 1 Mol Sulfid). Die Lösung war nach beendetem Zusatz gelblich gefärbt und schwach getrübt. Nach 2tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurden 230 ml warmen Wassers zugesetzt worauf sich 2,6 g (46% d. Th.) Sulfon in Form eines farblosen, fein kristallinen Nieder-schlages abschieden.

Zur Analyse wurde aus der 50fachen Menge 30%iger Essigsäure umkristallisiert, farblose, sechseckige Blättchen Zers.-P. 177—178°.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS (265,3) Ber.: C 58,85 H 5,70 N 5,28 S 12,08  
Gef.: » 59,12 » 5,84 » 5,76 » 11,63