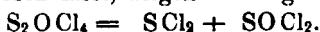
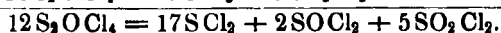
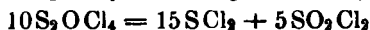
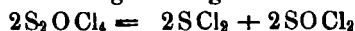


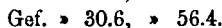
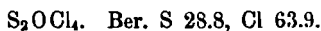
Danach ist die Verbindung Ogier's in der That ein Gemisch von  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Dass eine Formel  $\text{S}_2\text{OCl}_4$  sich in solche Gemenge auflösen lässt, zeigen die folgenden Gleichungen:



Für die gefundenen Verhältnisse von  $\text{SOCl}_2 : \text{SO}_2\text{Cl}_2 = 2 : 5$  würde also folgendes Gemenge vorliegen:



Auch nach der zweiten von Ogier angegebenen Methode stellte ich das von ihm beschriebene Chlorid dar, indem ich ein Gemisch von Thionylchlorid und Zweifach-Chlorschwefel im zugeschmolzenen Rohr erhitzte.



Die Verbindung enthielt also wesentlich weniger Chlor, als die nach der ersten Methode dargestellte. Gegen Schwefel verhielt sich dieselbe ganz ähnlich wie letztere. Der Gehalt an Sulfurylchlorid betrug (auf die Gesamtverbindung berechnet) 18.9 pCt.

Die Dampfdichtebestimmung des Ogier'schen Chlorides (nach der ersten Methode dargestellt) fand ich, nahezu übereinstimmend mit Ogier, zu 4.1, während die Formel  $\text{S}_2\text{OCl}_4$  7.65 fordert.

Nach den Resultaten dieser Untersuchung kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Ogier'sche Chlorid in der That ein Gemisch und keine chemische Verbindung darstellt.

Rostock, August 1898.

### 373. S. Gabriel und E. Leupold: Ueber Benzisothiazol.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Das dem Benzothiazol,  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}$ , isomere Benzisothiazol,

$\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{S}$ , welches bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylcarbaminthiolesters,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ <sup>1)</sup>, sowie des *o*-Nitrobenzylmercaptans,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ <sup>2)</sup>, auftritt, ist bisher noch wenig untersucht worden.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und Th. Posner, diese Berichte 28, 1027.

<sup>2)</sup> S. Gabriel und R. Stelzner, diese Berichte 29, 162.

Wir haben zunächst sein Verhalten gegen Phenylhydrazin und Hydrazin einer Prüfung unterzogen.

*Benzisothiazol und Phenylhydrazin.*

Erhitzt man ein Gemisch von 2 g Benzisothiazol und 4 g Phenylhydrazin in einem Probirrohr zum Sieden, so macht sich bald eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak bemerkbar, und es entweichen Dämpfe, die mit leuchtender, russender Flamme brennen (Benzol). Nachdem man das sehr gelinde Sieden etwa 4 Stunden hat andauern lassen, erstarrt das bräunlich gewordene Product beim Erkalten zu einer krystallinischen Schmelze. Aus siedendem Alkohol oder kochendem Eisessig umkrystallisirt, liefert sie schwach gelbliche, rhombische Tafeln, die bei 218–220° unter Gasentwicklung schmelzen.

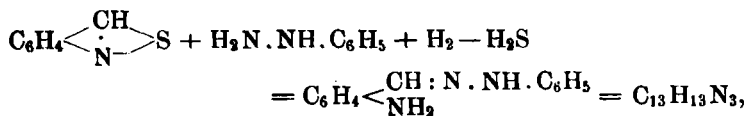
0.1909 g Sbst.: 0.5142 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O.

0.1892 g Sbst.: 33.8 ccm N (28.5°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 73.94, H 6.16, N 19.91.

Gef. » 73.46, » 6.51, » 19.76.

Die Reaction schien also, indem das Phenylhydrazin gleichzeitig reducirend gewirkt, im Sinne der Gleichung



zum Phenylhydrazon des *o*-Amidobenzaldehyds geführt zu haben.

Wir stellten uns daher nach J. Eliasberg und P. Friedländer<sup>1)</sup> dies Hydrazon aus *o*-Amidobenzaldehyd her und fanden, dass es ebenfalls in schwach gelblichen, rhombischen Täfelchen aus Alkohol anschiesst, bei 215° zu sintern beginnt und bei 217.5–220° unter Gasentwicklung schmilzt. Die genannten Forscher geben den Schmp. 220° an.

Demnach liegt also *o*-Amidobenzaldehydphenylhydrazon vor und ist die Reaction im Sinne obiger Gleichung verlaufen.

*Benzisothiazol und Hydrazin.*

2 g Benzisothiazol werden im Kolben am Rückflusskühler mit 2 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt bald lebhaftes Aufschäumen ein; Schwefelammonium entweicht und der Kolbeninhalt erstarrt im Verlaufe von etwa 1 Stunde theilweise zu einer gelblichen krystallinischen Masse. Man fügt nun noch etwa 2 g Hydrazinhydrat hinzu und erhitzt noch mehrere (4) Stunden weiter.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1752; vergl. auch R. Walther, Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 962.

Das gelbe bis gelb-rothe Product (1.5 g) wird mit Wasser gewaschen und in ca. 40 ccm siedendem Eisessig gelöst; die filtrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem gelben Krystallbrei, den man absaugt und aus siedendem Alkohol (ca. 125 ccm) umkrystallisirt. Die so gewonnenen, feinen, gelben Nadelchen (0.8 g) schmelzen bei 244—245° zu einer klaren Flüssigkeit, die langsam Gasblasen entwickelt.

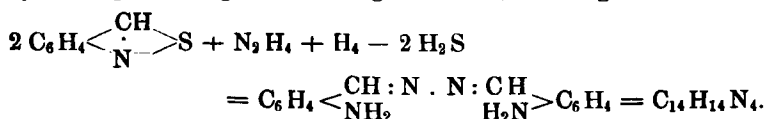
0.1610 g Sbst.: 0.4144 g CO<sub>2</sub>, 0.0903 g H<sub>2</sub>O.

0.1674 g Sbst.: 35.2 ccm N (22°, 763 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 70.59, H 5.88, N 23.52.

Gef. » 70.20, » 6.23, » 24.04.

Die Reaction ist also, indem das Hydrazin ähnlich dem Phenylhydrazin gleichzeitig reducirend gewirkt hat, wie folgt verlaufen:



#### *o*-Amidobenzalazon.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, haben wir dies Azon in folgender Weise hergestellt.

Eine Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd, die nach P. Friedländer aus 3 g *o*-Nitrobenzaldehyd, 50 g Eisenvitriol und überschüssigem wässrigem Ammoniak durch Destillation erhalten worden war, wurde mit 1 g Hydrazinhydrat versetzt und am Kühler auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der gelben Lösung begannen bald Wolken feinnadliger, gelber Krystalle sich abzuscheiden, während die Flüssigkeit farblos wurde. Die nach einstündigem Erhitzen abfiltrirten Krystalle (0.3 g) stimmten im Aussehen völlig mit der Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> überein und schmolzen auch fast genau bei derselben Temperatur (243° unter langsamer Gasentwicklung), sodass also die oben gewählte Constitutionformel zutrifft.

Das vorliegende Azon besitzt basische Natur; mit Salzsäure übergossen, färbt es sich zunächst rosenroth und geht dann in ein farbloses Krystallpulver über, welches beim Erhitzen in verdünnter Salzsäure sich löst. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei farbloser Nadelchen, die man absaugt und über Schwefelsäure trocknet. Mit Wasser übergossen, werden sie citronengelb unter Regenerirung des freien Azins. Die im Vacuum getrocknete Substanz erwies sich bei der Analyse als ein Chlorhydrat, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>·HCl.

0.2237 g Sbst.: 0.1197 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. Cl 12.93. Gef. Cl 13.24.