

der entsprechenden Menge Salpeterschwefelsäure (33 g HNO_3 spec. Gewicht $1.4 + 100 \text{H}_2\text{SO}_4$) in der Kälte zu versetzen, so scheidet sich der Trinitrokörper krystallinisch aus und wird durch Absaugen über Asbest direct rein erhalten.

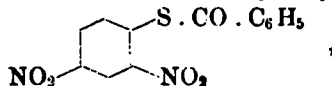
Die Verbindung zeigt ein sehr auffallendes Verhalten gegen Sulfite, wie es meines Wissens bisher an einem Nitrokörper noch nie beobachtet wurde. Es löst sich nämlich in Bisulfit, sowie namentlich in neutralem Ammoniumsulfid in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen mit rother Farbe, offenbar unter Bildung eines Additionsproductes. Beim Erwärmen mit Säuren scheiden sich weisse Nadeln der unveränderten Verbindung (Schmp. 218° . Ber. N 15.95, gef. N 15.67) aus. Beim Erhitzen mit Bisulfit tritt die zu erwartende Reduction zu schwer isolirbaren Amidosulfosäuren ein.

519. O. Kym: Zur Kenntniss einiger amidirter α -Phenyl-Benzthiazolderivate.

(Eingegangen am 9. December.)

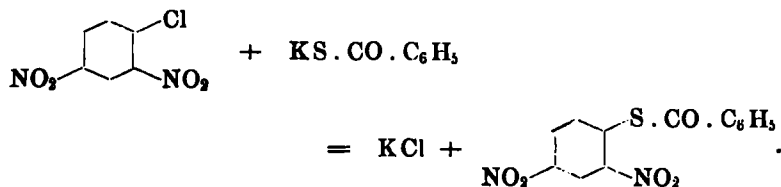
Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten einige Benzoxazol- und Benzamidazol-Derivate beschrieben¹⁾. Im Anschluss daran lasse ich nun noch die Darstellung einiger analoger Benzthiazolderivate folgen.

Thiobenzoësäure-dinitrophenylester,



wurde auf verschiedene Weise darzustellen versucht. Durch Erwärmen von Dinitrothiophenol mit Benzoylchlorid war der Ester nicht erbüthlich. Bessere Resultate lieferte die Methode von Schotten-Baumann, doch war die Ausbeute bei Verwendung grösserer Mengen Dinitrothiophenol wenig befriedigend.

In ausgezeichnete Ausbeute und direct schön krystallisirt erhält man den Thioester dagegen durch blosses Vermischen einer alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol (1 : 2 : 4) mit einer alkoholischen Lösung von thiobenzoësaurem Kalium:



¹⁾ Diese Berichte 32, 1427, 2178.

Der Versuch, Schwefel auf diese Weise in den Benzolkern einzuführen, gelang über Erwarten gut.

11.5 g Dinitrochlorbenzol, gelöst in kaltem Alkohol, werden mit einer kalten, alkoholischen Lösung von 10 g Kaliumthiobenzoat¹⁾ vermischt. Die Mischung färbt sich zunächst rothgelb, trübt sich dann und wird bald ganz erfüllt von langen, gelben, glänzenden Krystallnadeln. Nach einstündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Die Krystalle werden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen (zur Entfernung von unverändertem Kaliumthiobenzoat und Chlorkalium) und auf Thon getrocknet. Man erhält so hellgelbe, lange Nadeln, untermischt mit einer geringen Menge eines stärker gelben, krystallinischen Pulvers. Zur Trennung von demselben eignet sich am besten Aceton, worin sich die Nadeln beim Erwärmen leicht lösen, während das gelbe Pulver ungelöst zurückbleibt. Auf Zusatz von Wasser zur filtrirten Acetonlösung bis zur beginnenden Trübung scheiden sich reichlich blasse gelbe, glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 111–112° aus. Zur Analyse werden die Nadeln zweckmässig nochmals aus wenig verdünntem Aceton oder Eisessig umkrystallisirt; beim Ausspritzen mit Wasser aus Aceton scheint der Körper mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zu krystallisiren. Darauf deuten die Analysen.

$C_{13}H_5O_5N_2S$. Ber. C 51.31, H 2.63.

Gef. » 51.13, » 2.53.

$C_{13}H_5O_5N_2S + \frac{1}{2}$ Mol. Wasser (Subst. mit Wasser aus Aceton gespritzt).

Ber. C 49.85, H 2.84.

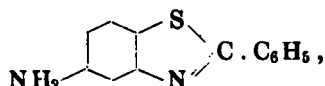
Gef. » 50.28, » 2.93.

In kaltem Alkohol ist der Thiobenzoësäure-Dinitrophenylester fast unlöslich, in kochendem schwer löslich. Durch wässrige Natronlauge wird der Ester beim Erwärmen verseift; noch besser durch Alkohol und Natronlauge in der Kälte. Die beiden Verseifungsproducte, Dinitrothiophenol und Benzoësäure, wurden isolirt und durch ihre resp. Schmelzpunkte und sonstiges Verhalten als solche charakterisirt.

Aus 11.5 g Dinitrobenzol erhielt ich 15 g einmal umkrystallisirten Thiobenzoësäure-dinitrophenylester.

Das als Nebenproduct entstehende, in warmem Aceton ungelöst zurückbleibende, gelbe, krystallinische Pulver erwies sich als Tetranitro-diphenylsulfid. Erwärmt man die alkoholischen Lösungen von Dinitrochlorbenzol und Kaliumthiobenzoat bis zum Kochen, so bildet sich bis zu 50 pCt. Tetranitro-diphenyldisulfid.

¹⁾ Kaliumthiobenzoat wird in genügender Reinheit erhalten durch Eintragen von 20 g Benzoylchlorid in eine kalte alkoholische Lösung von 20 g Kalihydrat, gesättigt mit Schwefelwasserstoff. Von abgeschiedenem Chlorkalium wird abfiltrirt und das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Ausbeute 27 g rohes Kaliumthiobenzoat.

α -Phenyl-*m*-Amidobenzthiazol,

wird am besten durch vorsichtige Reduction des oben beschriebenen Thioesters nach der Methode von Nietzki¹⁾ erhalten. Trotz aller Vorsichtsmaassregeln entwickelt sich dabei schon in der Kälte stets deutlich wahrnehmbar Schwefelwasserstoff. Der feingepulverte Thioester wird schliesslich über Nacht unter Wasserkühlung mit dem Reduktionsgemisch stehen gelassen; zur völligen Beendigung der Reduction muss anderen Tags auf dem Wasserbad noch kurz erwärmt werden, sodass die Mischung eben heiss wird. Man erhält so ein gelblich-weisses Zinndoppelsalz, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, sich aber in heissem mit intensiv gelber Farbe löst. (Die gelbe Farbe bleibt auch bestehen, wenn das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wird.) Die filtrirte, gelbe Lösung wird heiss in überschüssige, heisse Natronlauge gegossen. Die freie Base scheidet sich dann als voluminöser, flockiger Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt (Filtrat A.) und mit wenig warmem Aceton auf dem Filter aufgenommen. Die Lösung ist gelb und zeigt grüne Fluorescenz; sie wird in der Wärme bis zur beginnenden Krystallabscheidung mit Wasser versetzt. Es schieden sich gelblich-grüne Krystallblättchen reichlich aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton oder verdünntem Alkohol den festen Schmp. 201—202° zeigen.

$C_{13}H_{10}N_2S$. Ber. C 69.01, H 4.43.

Gef. » 69.35, » 4.65.

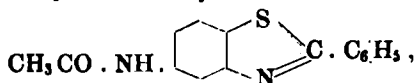
Die Ausbeute an reinem Amidothiazol ist wenig befriedigend; sie beträgt etwa 20 pCt. vom angewandten Thioester. In kochendem Alkohol ist die Base ziemlich schwer löslich, leichter in heissem Chloroform, wenig löslich in Aether. Sämmtliche Lösungen zeigen gelblich-grüne Fluorescenz. In verdünnter Salzsäure löst sich das Amidothiazol leicht; auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure fällt aus der Lösung ein weisses, krystallisirtes, schwer lösliches Sulfat aus.

Das Filtrat scheidet beim Erkalten reichlich grünliche, ganz feine Nadeln ab, die sich in viel kochendem Wasser lösen und, daraus rein krystallisirt, den Schmp. 216—217° zeigen. Da diesem Körper stets noch etwas von dem bei 201—202° schmelzenden Thiazol hartnäckig anhaftet, so ist dessen Reindarstellung mit grossen Verlusten verbunden; er entsteht stets in erheblicher Menge. Weitere Versuche haben ergeben, dass der Körper vom Schmp. 216—217° sich durch

¹⁾ Diese Berichte 30, 539.

energische Reduction (Kochen mit Zinn und concentrirter Schwefelsäure) glatt in das gewünschte Amidothiazol vom Schmp. 201—202° überführen lässt. Indessen gelang es nicht, durch Abänderung der Reduktionsbedingungen seine Bildung auszuschliessen.

α -Phenyl-*m*-Acetylamidobenzthiazol,



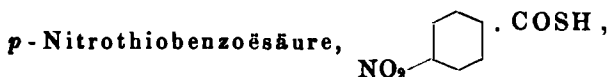
wird glatt erhalten beim Uebergiessen der Thiobase mit Essigsäureanhydrid. Die Base löst sich darin unter Erwärmung und scheidet sich gleich darauf wieder weiss krystallisirt ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Acetylderivat in glänzenden, weissen Nadeln vom festen Schmp. 192—193°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}$. Ber. C 67.16, H 4.48, S 11.94.

Gef. » 67.26, » 4.31, » 11.82.

Alkoholische und ätherische Lösungen des Acetylderivates zeigen ganz schwache, violette Fluorescenz.

Um auf analoge Weise zu einem auch im α -Phenylkern amidirten Benzthiazol zu gelangen, war es nothwendig, zunächst die

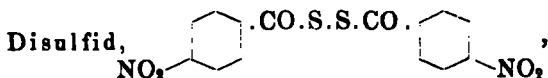


darzustellen. Diese Säure wird leicht auf folgende Weise erhalten: 5 g Kalihydrat, gelöst in möglichst wenig Wasser, werden mit etwa 100 g Alkohol versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Diese kalte, alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat wird dann unter Umschütteln und Wasserkühlung mit einer kalten, benzolischen Lösung von 8 g *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Die Lösung färbt sich sogleich dunkelgelb und scheidet reichlich Chlorkalium ab. Davon wird abfiltrirt und die gelbe, alkoholische Lösung bei etwa 50° auf dem Wasserbade eingeeengt; sie färbt sich dabei röthlich-gelb, ohne sich erheblich zu zersetzen. Bei genügender Concentration erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer compacten Masse gelber Krystallblättchen. Diese werden auf Thon von noch anhaftender Mutterlauge getrennt. (Ausbeute an rohem, trockenem, *p*-nitrothiobenzoësaurem Kalium 10 g.) In warmem Wasser löst sich das so dargestellte Kaliumsalz mit dunkelgelber Farbe unter Zurücklassung einer geringen Menge harziger, brauner Substanz. Es kann daraus, oder besser aus heissem Alkohol, in Gestalt glänzender, messinggelber Blättchen krystallisirt erhalten werden.

Fügt man zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes verdünnte Salzsäure, so fällt die *p*-Nitrothiobenzoësäure als ganz blassgelblicher, flockig-krystallinischer, voluminöser Niederschlag aus. Auf Zusatz von Lange löst er sich wieder glatt, mit stark gelber Farbe. In

kochendem Wasser schmilzt die Säure zunächst zu einem gelben Oel, das sich nur schwierig und nicht ohne theilweise Zersetzung löst. Aus salzsäurehaltigem Wasser kann die Säure in Gestalt langer, feiner, gelblich-weisser Nadeln erhalten werden. Die beste Reinigungsmethode ist jedoch mehrmaliges Lösen in Lauge, Filtriren und Fällern mit verdünnter Salzsäure. Auf Thon lässt sich die Nitrothiosäure unverändert trocknen; ihr Schmp. liegt zwischen 90—95°, ganz scharf konnte er nicht bestimmt werden.

Um ein ganz reines, zur Analyse besser geeignetes Material zu erhalten, wurde die *p*-Nitrothiobenzoësäure in ihr



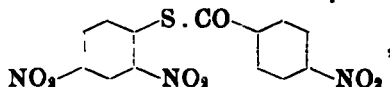
übergeführt. Dieses erhält man leicht in reiner Form, wenn man eine klare, alkoholische Lösung der Nitrothiobenzoësäure mit verdünnter Salzsäure versetzt (ohne dass eine Fällung entsteht) und zur klaren Lösung ganz wenig Eisenchloridlösung zugeibt. Das Disulfid scheidet sich dann sehr rasch ab, in Gestalt weisser, glänzender Krystalle. Fügt man zuviel Eisenchlorid zu, so entsteht eine weisse, gallertartige Fällung, die schwer in die krystallisirte Form überzuführen ist. Das Disulfid wird in warmem Aceton gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Krystallabscheidung mit Wasser versetzt. Glänzende, gelblich-weisse, grosse Blättchen. Zur völligen Reinigung werden diese in Chloroform gelöst und zur warmen Lösung Alkohol bis zur Krystallabscheidung zugegeben. Die Blättchen zeigen dann den festen Schmp. 182—183°. Kurz vor dem Schmelzen sintern sie. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Aceton und Wasser tritt leicht Verschmierung ein.

$C_{14}H_8O_6N_2S_2$. Ber. C 46.15, H 2.19, S 17.59.

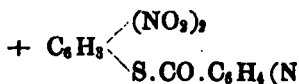
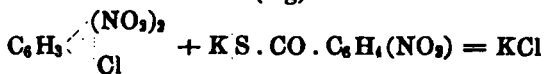
Gef. » 46.20, » 2.40, » 17.44.

Durch alkoholische Kalilauge wird das Disulfid bei etwa 50° wieder glatt zur Nitrothiobenzoësäure aufgespalten.

p-Nitrothiobenzoësäure-dinitrophenylester,



wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von *p*-nitrothiobenzoësaurem Kalium (10 g) vermischt mit einer kalten, alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol (8 g).



Zur Lösung des Dinitrochlorbenzols ist viel Alkohol zu verwenden, da sonst durch die wässrige Lösung des nitrothiobenzoësauren Kaliums das Dinitrochlorbenzol unverändert ausgefällt wird. Die Mischung färbt sich gelb, trübt sich nach einigen Minuten und scheidet dann sehr reichlich blassgelbe Kryställchen ab. Wenn nach einigen Stunden keine weitere Abscheidung mehr erfolgt, wird abfiltrirt, die hellgelben Krystalle werden mit Wasser ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Beim Erwärmen mit Aceton lösen sich die Krystalle leicht, bis auf eine nicht unerhebliche Menge Tetranitrodiphenyldisulfid, das sich als Nebenproduct bildet. Die erkaltete Acetonlösung wird filtrirt, wobei fast alles Disulfid auf dem Filter bleibt, und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallabscheidung mit Wasser versetzt. Es scheiden sich dann, ohne dass sich die Flüssigkeit trübt, reichlich blassgelbe, glänzende Blättchen ab. Durch mehrmaliges rasches Umkrystallisiren aus ganz wenig unverdünntem Aceton oder auch Eisessig wird der Nitrothiobenzoësäureester in Gestalt glänzender, gelblichweisser Blättchen vom festen Schmp. 139—140° erhalten. Auch hier deuten die Analysen darauf hin, dass die aus Aceton ausgespritzten Krystalle ein Molekül Wasser halten.

$C_{13}H_7O_7N_3S$. Ber. C 44.70, H 2.56.

Gef. » 44.06, » 2.20.

$C_{13}H_7O_7N_3S + H_2O$. (Mit Wasser aus Aceton ausgespritzt.)

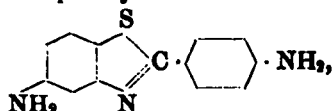
Ber. C 42.51, H 2.46.

Gef. » 42.72, » 2.75.

Beim Erwärmen mit wässriger Kalilauge wird der *p*-Nitrothiobenzoësäuredinitrophenylester glatt zu Dinitrophenol und *p*-Nitrobenzoësäure aufgespalten, welche beide isolirt und durch ihre resp. Schmelzpunkte nachgewiesen wurden.

Nach Schotten-Baumann's Methode ist der Ester ebenfalls leicht erhältlich. 1 g Dinitrophenol wird in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung unter Wasserkühlung mit einer benzolischen Lösung von *p*-Nitrobenzoylchlorid geschüttelt. Die sich abscheidenden Krystalle werden mit Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und aus Aceton reinkrystallisirt. Sie sind völlig identisch mit dem mittels *p*-Nitrothiobenzoësäure dargestellten Thioester. Aus 1 g Dinitrothiophenol erhielt ich 1 g rohen *p*-Nitrothiobenzoësäuredinitrophenylester.

p-Amido- α -phenyl-*m*-amido-benzthiazol,



wird leicht erhalten, wenn man den soeben beschriebenen Thioester in derselben Weise reducirt wie den Thiobenzoësäuredinitrophenylester. Auch hier entwickelt sich stets deutlich Schwefelwasserstoff. Ein

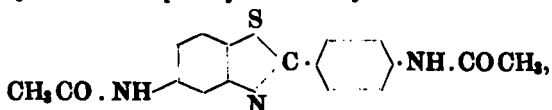
krystallisirtes Zinndoppelsalz schied sich nicht aus; doch geht der *p*-Nitrothiobenzoësäuredinitrophenylester allmählich fast völlig in Lösung. Die saure Flüssigkeit wird dann mit viel heissem Wasser verdünnt und filtrirt. Sie ist intensiv gelb gefärbt. In heisse, überschüssige Natronlauge gegossen, scheidet sie reichlich gelbliche, flockig-krystallinische Nadeln ab. Diese werden von warmem Aceton leicht aufgenommen; die Lösung ist gelb und zeigt stark gelblich-grüne Fluorescenz. Verdunstet man das Aceton, so bleiben ganz reine, hellgelblich-grüne Nadeln zurück. Durch Lösen in wenig heissem Alkohol oder Aceton und Zugabe von Wasser zur heissen Lösung bis zur beginnenden Trübung erhält man die Thiobase in langen, gelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 237—238°. Ausbeute 40 pCt. vom angewandten Nitrokörper.

$C_{13}H_{11}N_3S$. Ber. C 69.01, H 4.43, N 13.27.

Gef. » 69.35, » 4.65, » 13.34.

Das *p*-Amido- α -phenyl-*m*-amidobenzthiazol zeigt in seinem ganzen Verhalten eine überaus grosse Aehnlichkeit mit der entsprechenden, bei 229—230° schmelzenden Sauerstoffverbindung¹⁾. Während diese indessen, mit verdünnter Salzsäure übergossen, ein weisses, schwer lösliches, salzsaures Salz bildet, löst sich die Thiobase darin glatt mit intensiv gelber Farbe. Die alkoholischen oder ätherischen Lösungen der Thiobase zeigen gelblich-grüne, die der Sauerstoffverbindung licht-blaugrüne Fluorescenz.

p-Acetylamido- α -phenyl-*m*-acetylamido-benzthiazol,



bildet sich sogleich beim Uebergiessen der Diamidthiobase mit Essigsäureanhydrid. Die Base löst sich darin unter lebhafter Erwärmung und scheidet sich sogleich krystallisirt wieder ab. Aus verdünntem Alkohol reinkrystallisirt, bildet sie feine, röthlich-weiße, glänzende Nadelchen vom festen Schmp. 272—273°.

$C_{17}H_{15}O_2N_3S$. Ber. C 62.77, H 4.62.

Gef. » 62.78, » 4.88.

Alkoholische oder ätherische Lösungen der Diacetylamidthiobase fluoresciren stark röthlich-violet.

Zürich, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1431.