

Erhöhung. — 0.578 g Sbst.: 13.84 g absolut. Alkohol, 0.92° Erhöhung. — 1.048 g Sbst.: 20.76 g absolut. Alkohol, 0.113° Erhöhung.

$C_{27}H_{42}O_8$. Ber. M 494. Gef. M 498, 434, 555, 458, 522, 514,
im Durchschnitt gef. M 497.

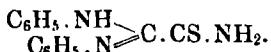
Versuche mit dieser Säure werden fortgesetzt.

**587. Arnold Reissert: Die geschwefelten Anilide
der Oxalsäure und ihre Umwandlungsproducte.**

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. Oct. 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die den Anilidoderivaten der Oxalsäure entsprechenden Schwefelverbindungen sind bisher einem eingehenderen Studium nicht unterworfen worden. Von den eigentlichen Thioaniliden der Oxalsäure, d. h. Körpern mit der Atomgruppierung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C$: kennen wir nur zwei, das von Wallach¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxanilidechlorid hergestellte, aber nicht näher untersuchte Dithioxanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, und eine Verbindung, welche Sandmeyer²⁾ gelegentlich seiner Indigosynthese erhalten hat und die er nur beiläufig erwähnt, das Thioxanilsäurethioamid (Phenylrubeanwasserstoff), $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH_2$. An die letztere Verbindung reiht sich dann noch das interessante Indigovorproduct der Sandmeyer'schen Synthese an, das Diphenyloxalamidinthioamid,



Eine eingehendere Untersuchung der in diese Gruppe gehörigen Verbindungen erschien nach verschiedenen Richtungen hin von Interesse. Einmal sind diese Körper durch gelbe bis rothe Färbungen ausgezeichnet; sie lassen in besonders klarer Weise die fargebende Wirkung erkennen, welche der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel hervorbringt. Ferner liess sich erwarten, dass die Thioanilide zu verschiedenen Condensationsreactionen geneigt sein würden.

Als Mittel zur Darstellung der Thioanilide diente die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die Anilide der Oxalsäure. Diese Re-

¹⁾ Wallach, diese Berichte 13, 527 [1880]; vgl. auch Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 290 [1893].

²⁾ J. R. Geigy & Co., D. R.-P. 118978; Friedländer 6, 576. — Sandmeyer, Zeitschr. für Farben- u. Textil-Chemie 2, 129.

action, welche zuerst von A. W. Hofmann¹⁾ zur Darstellung von Thioaniliden aus Säureaniliden angewandt wurde, hat man bisher meistens in der Art ausgeführt, dass man ein Gemisch von Säureanilid und Schwefelphosphor ohne Lösungs- bzw. Verdünnungs-Mittel erhitze. Lassen die bei dieser Art der Ausführung der Reaction erzielten Ausbenten schon bei den Aniliden der Monocarbonsäuren viel zu wünschen übrig, so werden im vorliegenden Falle noch ungünstigere Erfolge erzielt, und die Aufarbeitung der Schmelzen gestaltete sich durch das Vorhandensein grosser Mengen dunkel gefärbter Verunreinigungen zu einer äusserst zeitraubenden und schwierigen.

Eine wesentliche Verbesserung konnte dadurch erreicht werden, dass der Ausgangskörper in einem hoch siedenden, indifferenten Mittel — in der Regel wurde Xylool verwendet — gelöst oder suspendirt und in das siedende Gemisch der fein gepulverte Schwefelphosphor eingetragen wurde. Die auch hier nicht ganz zu vermeidenden dunkel gefärbten Nebenproducte sind in dem verwendeten Lösungsmittel schwer löslich und lassen sich daher von den gelösten Reactionsproducten wenigstens der Hauptmenge nach leicht trennen. Es zeigte sich bei dieser Ausführungsform der Reaction, dass der Siedepunkt des Xylools hoch genug liegt, um die Schwefelung in kurzer Zeit, d. h. im allgemeinen höchstens in einer Stunde zu Ende zu führen. In einem Falle, wo es sich um die Darstellung eines Thioamids handelte, konnte auch schon in siedender Toluollösung vollständige Umsetzung erzielt werden.

Die auf die beschriebene Weise bzw. durch weitere Umsetzungen dargestellten Verbindungen leiten sich grössttentheils von der bisher unbekannten Thioxanilsäure ab. Es sind die folgenden:

- Thioxanilsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot COOH$;
- Thioxanilsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot COOC_2H_5$;
- Thioxanilsäuretrifil, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CN$;
- Thioxanilsäureamid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CO \cdot NH_2$;
- Thioxanilsäurethioamid (Phenylrubeanwasserstoff),
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH_2$;
- Thioxanilsäureanilid (Thioxanilid), $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$;
- Thioxanilsäure-anilidsulfosäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$;
- Thioxanilsäurethioanilid (Dithioxanilid, Diphenylrubeanwasserstoff), $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$.

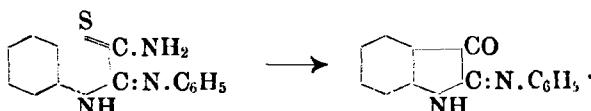
¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 11, 339 [1878]; vgl. auch Bernthsen, diese Berichte 11, 503 [1878]. — Jacobson, diese Berichte 19, 1071 [1886]; 20, 1897 [1887]; 21, 2627 [1888]. — Jacobson und Ney, diese Berichte 22, 906 [1889].

An diese Verbindungen reiht sich dann noch das Oxanilsäurethioamid, $C_6H_5.NH.CO.CS.NH_2$, an, und endlich wurde der bereits bekannte Thioxaminsäureester¹⁾, $NH_2.CS.COOC_2H_5$, gleichfalls durch Erhitzen der entsprechenden Sauerstoffverbindung, des Oxamäthans, mit Phosphorpentasulfid hergestellt.

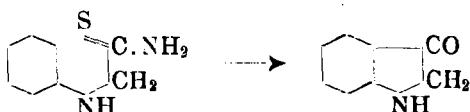
Das wesentlichste Interesse bot die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf einige der oben aufgeführten Verbindungen. Man konnte hoffen, dass diejenigen Körper, welche die Atomgruppierung:



enthalten, dabei in Derivate des Isatins übergehen würden, eine Reaction, welche der von Sandmeyer (loc. cit.) aufgefundenen interessanten Bildung des α -Isatinanilids aus dem Diphenyloxalamidinthioamid entspräche:



Diese Erwartung ging nur zum Theil in Erfüllung. Allerdings konnte aus den Erhitzungsproducten sowohl des Oxanilsäurethioamids, als auch des Thioxanilids mit concentrirter Schwefelsäure Isatin isolirt werden, doch waren die Ausbeuten in beiden Fällen nur sehr geringe, da ein grosser Theil der Ausgangsmaterialien der Spaltung anheim fiel. Dass übrigens die von Sandmeyer beobachtete Reaction nicht bei allen, dem erwähnten Amidin analog gebauten Substanzen ausführbar ist, hat Paradies²⁾ bereits am Anilidothioacetamid, $C_6H_5.NH.CH_2.CS.NH_2$, nachgewiesen, welches beim Erhitzen mit Schwefelsäure nicht in Indoxyl gemäss den Symbolen:



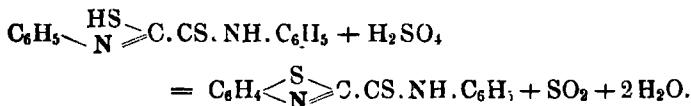
übergeführt werden konnte.

Sehr bemerkenswerth verläuft dagegen die Einwirkung concentrirter bzw. rauchender Schwefelsäure auf das Dithioxanilid, welches durch diese Agentien fast quantitativ in das Thioanilid der

¹⁾ Weddige, Journ. für prakt. Chem. [2] 9, 133.

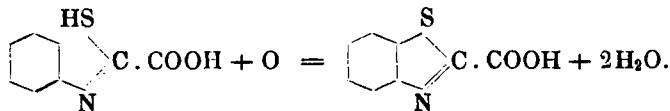
²⁾ Paradies, diese Berichte 36, 4303 [1903].

Beuzthiazolcarbonsäure bzw. in dessen Sulfosäure verwandelt wird:



In weniger günstiger Weise vollzieht sich die Bildung des Benzthiazolcarbonsäurethioamids aus dem Thioxoanilsäurethioamid, während bei der Thioxoanilsäure, ihrem Amid und Anilid die Reaction fast vollständig versagt.

Die Umwandlung dieser letzteren genannten Körper in die entsprechenden Benzthiazolabkömmlinge erreicht man aber bei Anwendung der von Jacobson¹⁾ aufgefundenen Methode, welche darin besteht, dass man Thioanilide in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oxydiert. Die besten Erfolge wurden dabei mit der Thioxoanilsäure erzielt, welche durch Ferricyankalium fast quantitativ in Benzthiazolcarbonsäure übergeführt wird:



Experimenteller Theil.

1. Darstellung und Eigenschaften der geschwefelten Oxalsäurederivate.

Als Ausgangsmaterialien dienten die folgenden Körper:

1. Oxaminsäureäthylester, $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{COOC}_2\text{H}_5$,
2. Oxanilsäure, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CO}.\text{COOH}$,
3. Oxanilsäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CO}.\text{COOC}_2\text{H}_5$,
4. Phenyloxamid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CO}.\text{CO}.\text{NH}_2$,
5. Oxanilid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CO}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$.

Mit Ausnahme der Oxanilsäure konnten diese sämtlich in geschwefelte Verbindungen übergeführt werden, und zwar wurden aus den Verbindungen 1 und 3 die Monothioderivate gewonnen, während 4 und 5 Gemenge von einfach und zweifach geschwefelten Körpern ergaben.

¹⁾ Jacobson, diese Berichte 19, 1068, 1072, 1811 [1886]; 20, 1898 [1887]; 21, 2628 [1888]. — Jacobson und Ney, ebenda 22, 907, 908 [1889].

Aus den auf dem Wege der directen Schwefelung hergestellten schwefelhaltigen Oxalsäurederivaten wurden dann die übrigen, in der Einleitung aufgeföhrten Substanzen durch einfache Umwandlungsreactionen gewonnen.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass bei der Einwirkung des Schwefelphosphors auf die Oxalsäurederivate auf vollkommene Trockenheit der Ingredientien und Gefässe sorgfältig zu achten ist.

*Thioxanilsäure, $C_6H_5.NH.CS.COOH$, und
Thioxanilsäure-äthylester, $C_6H_5.NH.CS.COOC_2H_5$.*

Um Oxanilsäure in ihr geschwefeltes Derivat überzuführen, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen die Säure sowohl ohne Lösungsmittel als auch in siedender Toluol- bzw. Xylol-Lösung mit Phosphorpentasulfid behandelt wurde. Es entstanden bei allen diesen Versuchen grosse Mengen theeriger Zersetzungspoducte, während ein Theil der Säure meist unverändert zurückgewonnen wurde.

Verhältnissmässig glatt verläuft dagegen die Einwirkung des Schwefelphosphors auf dem Aethylester der Oxanilsäure. Hierbei verfährt man folgendermaassen:

Darstellung des Thioxanilsäureäthylesters. 50 g Oxanilsäure-äthylester werden im Rundkolben am Rückflusskühler im Oelbade in 500 g Xylol gelöst und in die siedende Lösung 14 g fein gepulvertes Phosphorpentasulfid eingetragen (berechnet 11.5 g). Die Mischung wird unter zeitweiligem Umschwenken eine Stunde in kräftigem Sieden erhalten, wobei sie sich zunächst rothgelb, dann tiefrot färbt, während sich an den Kolbenwandungen dunkelbraune Massen absetzen. Die Lösung wird heiss filtrirt und der Rückstand mit Xylol ausgewaschen. Beim Erkalten scheiden sich noch geringe Mengen schmieriger Nebenproducte ab. Die davon abgetrennte Xylollösung wird mit Wasserdampf destillirt; das übergehende Xylol ist durch kleine Mengen saurer, flüchtiger Nebenproducte gelb gefärbt. Es kann durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge entfärbt und nach dem Trocknen wieder verwendet werden.

Der im Kolben verbleibende ölige Rückstand wird vom Wasser getrennt, mit etwas Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt und mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Der Rückstand bildet eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit und besteht grösstenteils aus Thioxanilsäureester. Sein Gewicht beträgt 51.5 g.

Da der so gewonnne Ester sich nicht leicht reinigen liess, wurde er direct in die Säure übergeführt. In diesem Falle erübrigte sich die Behandlung des rohen Esters mit Aether. Ein Versuch ergab, dass der Ester schon in der Kälte von wässriger Natronlauge nach kurzer Zeit vollständig verseift wird. Die Darstellung der Thioxanilsäure gestaltet sich demgemäß folgendermaassen:

51.5 g roher Thioxanilsäureester werden in 10-prozentiger Natronlauge gelöst, vom Ungelösten abfiltrirt und die klare Lösung mit Salzsäure versetzt. Dabei scheidet sich die Säure als voluminöse, röthlichgelbe Krystallmasse ab. Sie wird zu ihrer Reinigung nochmals in Natriumcarbonatlösung aufgelöst, wobei ein Gemisch von Thio- und Dithio-Oxanilid in geringer Menge zurückbleibt, und wieder mit Salzsäure gefällt. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Rückstand gut mit Wasser ausgewaschen wird, da er meist noch etwas von dem schwer löslichen Natriumsalz der Thioxanilsäure enthält. Da die Thioxanilsäure in Wasser nicht unbeträchtlich löslich ist, müssen die Mutterlaugen ausgeäthert werden. Die Gesamtausbeute beträgt 35 g Säure, was, auf den angewandten Oxanilsäureester berechnet, einer Ausbeute von 73 pCt. der Theorie entspricht.

Zur weiteren Reinigung kann die Thioxanilsäure aus Wasser umkristallisiert werden, doch ist hierbei längeres Kochen zu vermeiden, weil dadurch Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Rückbildung von Oxanilsäure hervorgerufen wird. Zweckmässiger reinigt man daher die Säure durch mehrmaliges Lösen in Natriumcarbonatlösung, Filtriren und Fällen mit Salzsäure. Noch besser ist es, zunächst das weiter unten beschriebene Natriumsalz rein darzustellen und daraus die Säure abzuscheiden. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Benzin, schwer in Ligroin. Aus Wasser krystallisiert sie in kleinen, lebhaft gelb gefärbten Nadelchen, die nach vorherigem Sintern bei 101—102° schmelzen. In Natriumcarbonatlösung löst sie sich mit hellgelber Farbe. Die Färbung ist beträchtlich heller als die der freien Säure von gleicher Concentration; durch überschüssige Natronlauge tritt völlige Entfärbung ein, wahrscheinlich unter Bildung eines Dinatriumsalzes: $C_6H_5.N:C<^SNa$ $<COONa$.

0.2068 g Sbst.: 0.4 g CO_2 , 0.0754 g H_2O . — 0.2129 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 752 mm). — 0.2694 g Sbst.: 0.3416 g $BaSO_4$.

$C_6H_5NO_2S$. Ber. C 52.99, H 3.90, N 7.75, S 17.70.

Gef. » 52.75, » 4.08, » 7.91, » 17.41.

Von den Salzen der Thioxanilsäure ist das Natriumsalz am charakteristischsten. Es lässt sich zweckmässig zur Reindarstellung der Säure verwenden und wurde daher in grösserer Menge auf folgende Weise hergestellt:

90.5 g Säure werden, eventuell unter gelindem Erwärmen, in 200 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst, zu der kalten Lösung 200 g 10-prozentige Natronlauge zugesetzt und der sofort entstehende dicke Brei gut durchgekürt; darauf saugt man ab, wäscht mit Alkohol nach, bis dieser fast farblos abläuft, trocknet das Salz auf porösem Thon und krystallisiert aus 50-prozentigem Alkohol um.

Das Natriumsalz krystallisiert in hellgelben, glänzenden Blättchen.

0.4359 g Sbst. (im Xylolbade getrocknet): 0.1504 g Na₂SO₄.
Ber. Na 11.31. Gef. Na 11.19.

In Wasser oder Natriumcarbonatlösung ist das Salz schwerer löslich als in Natronlauge. Die farblose, concentrirte Lösung in Natronlauge wird daher durch Einleiten von Kohlensäure unter Gelbfärbung partiell gefällt.

Das thiooxanilsaure Calcium erhält man aus der Lösung des Natriumsalzes durch Chlorcalcium als aus hellgelben, voluminösen Nadelchen bestehenden Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und daraus in schönen, hellgelben Nadelchen krystallisiert.

Das Anilinsalz, C₆H₅.NH.CS.COOH, NH₂.C₆H₅, entsteht beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit der berechneten Menge Anilin. Man wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisiert ihn aus Wasser um, wodurch man das Salz in hellgelben, langen, haarscheiden Nadelchen erhält, die bei 155° unter heftigem Aufschäumen schmelzen.

0.2335 g Sbst.: 21.1 ccm N (17°, 745.5 mm).

C₁₄H₁₄N₂O₂S. Ber. N 10.24. Gef. N 10.24.

Wird das Anilinsalz im Oelbade zum Schmelzen erhitzt und auf der Schmelztemperatur erhalten, bis die Flüssigkeit nicht mehr Blasen wirft, so entweichen Anilin, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer röthlichgelben Masse. Man digerirt ihn mit stark verdünnter Salzsäure, bis diese nichts mehr aufnimmt, was man daran erkennt, dass sie auf Zusatz von Natronlauge nicht mehr getrübt wird. Der Rückstand löst sich leicht in kalter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure gefällt. Aus Alkohol krystallisiert der so gefällte Körper in schönen, glänzenden, breiten, hellgelben Nadeln vom Schmp. 138°.

Diese Eigenschaften lassen das Vorliegen von Thioformanilid erkennen.

0.2009 g Sbst.: 0.4514 g CO₂, 0.0958 g H₂O. — 0.1223 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 752.5 mm).

C₇H₇NS. Ber. C 61.24, H 5.15, N 10.24.

Gef. » 61.28, » 5.33, » 10.75.

Der in Salzsäure lösliche Theil des Reactionsproductes, welcher die Hauptmenge darstellt, wird durch Natriumcarbonat ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält lange farblose Nadeln vom Schmp. 138—139°¹⁾, welche als Diphenylformamidin identifiziert werden konnten.

0.1709 g Sbst.: 0.4963 g CO₂, 0.0999 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 19.3 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₃H₁₂N₂. Ber. C 79.51, H 6.18, N 14.31.

Gef. » 79.20, » 6.54, » 14.63.

¹⁾ Vergl. Claisen, Ann. d. Chem. 287, 366 [1895].

Die freie Thioxanilsäure zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung derselben Producte, und auch ein Zusatz von überschüssigem Anilin führt in der Hauptsache zur Bildung von Diphenylformamidin.

Durch concentrirte oder rauchende Schwefelsäure wird die Thioxanilsäure erst oberhalb 100° energisch angegriffen, wobei starke Schwefligsäure-Entwickelung und Abscheidung von Schwefel, gleichzeitig aber auch tiefgreifende Zersetzung stattfindet, sodass nichts Fassbares aus dem Reactionsproduct zu isoliren war.

Es wurde bereits erwähnt, dass der aus dem Oxanilsäureester erhaltene rohe Thioxanilsäureester schwer zu reinigen war. Ein Versuch, diese Verbindung durch Esterificiren der Thioxanilsäure mit Alkohol und Salzsäure herzustellen, ergab ein negatives Resultat. Das nach dem Abdampfen des Alkohols bleibende, mit Natriumcarbonat gewaschene Oel gab zwar nach dem Behandeln mit Natronlauge Thioxanilsäure zurück, doch liess sich durch Destillation im luftverdünnten Raum kein einheitlicher Ester isoliren. Es wurde daher versucht, die Esterificirung durch mehrtägiges Stehenlassen der Säure in der zehnfachen Menge mit 10 pCt. Schwefelsäure versetzten Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur durchzuführen. Nach vierzehntägigem Stehen wurde das Reactionsproduct durch Wasser ausgeschieden, mit Natriumcarbonat gewaschen, wobei die unverändert gebliebene Säure gelöst und das zurückbleibende dickflüssige, hellrothe Oel nach dem Aufnehmen in Aether, Trocknen mit Chlorcalcium und Abtreiben des Aethers direct zur Analyse gebracht wurde. Sein Gewicht betrug ca. 3.5 g.

0.2262 g Sbst.: 0.4681 g CO₂, 0.1124 g H₂O. — 0.2554 g Sbst.: 0.5319 g CO₂, 0.1318 g H₂O. — 0.207 g Sbst.: 13.2 ccm N (11°, 750.5 mm).

C₁₀H₁₁NO₂S. Ber. C 57.36, H 5.31, N 6.71.
Gef. » 56.44, 56.80, » 5.56, 5.78, » 7.47.

Der Ester war also noch nicht vollständig rein. Er löst sich beim Verreiben mit 10-prozentiger Natronlauge langsam zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus der Säuren reine Thioxanilsäure fällen.

Oranilsäure-thioamid, C₆H₅.NH.CO.CS.NH₂, und Thioxanilsäure-thioamid, C₆H₅.NH.CS.CS.NH₂.

Als weiteres Ausgangsmaterial zur Darstellung der geschwefelten Oxanilsäurederivate diente das Phenylloxamid, C₆H₅.NH.CO.CO.NH₂. Dieser Körper wurde zuerst von Klinger¹⁾ aus Oxanilsäureester und Ammoniak dargestellt, doch macht der genannte Forscher keine näheren Angaben über die Art der Ausführung der Reaction. Ich erhielt ziemlich gute Ausbeuten nach folgendem Verfahren:

¹⁾ Klinger, Ann. d. Chem. 184, 279 [1877].

100 g Oxanilsäureester werden in 200 g Alkohol gelöst und in die siedende Lösung 60 g 30-prozentigen, wässrigen Ammoniaks eingetragen. Es findet starkes Aufsieden statt unter Bildung eines steifen Krystallbreis von Phenylloxamid, den man nach dem Erkalten absaugt und bei höherer Temperatur trocknet. Die Mutterlauge lässt beim Verdünnen mit Wasser noch geringe Mengen des Reactionsproductes ausfallen. Die Ausbeute betrug 72 g, entsprechend 84 pCt. der Theorie.

Während bei der Behandlung des Oxanilsäureesters mit Phosphor-pentasulfid der Eintritt nur eines Schwefelatoms zu erwarten war, konnte das Phenylloxamid zwei Atome Sauerstoff gegen Schwefel austauschen. Es wurde daher mit der Gleichung:



entsprechenden Menge Phosphor-pentasulfid zur Reaction gebracht. Es zeigte sich aber hier wie bei allen analogen Umsetzungen, dass der Schwefel des Phosphorsulfids nie ganz zur Ausnutzung gelangt. Man erhält bei Anwendung der angegebenen Mengenverhältnisse ein Gemisch des einfach und des zweifach geschwefelten Phenylloxamids, nämlich das Oxanilsäurethioamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CO.CS.NH}_2$, und das Thioxanilsäurethioamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CS.CS.NH}_2$.

Die dritte mögliche Schwefelverbindung, das Thioxanilsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CS.CO.NH}_2$, entsteht bei dieser Reaction nicht.

Darstellung von Oxanilsäurethioamid und Thioxanilsäurethioamid. 50 g Phenylloxamid und 500 g Xylol werden im Oelbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei nur theilweise Lösung eintritt; in die siedende Flüssigkeit trägt man 27 g feingepulvertes Phosphor-pentasulfid ein und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde unter zeitweiligem Umschwenken. Man filtrirt darauf die dunkelrothbraune Flüssigkeit siedend heiß von den ausgeschiedenen Verunreinigungen ab, wäscht mit Xylol nach und lässt erkalten. Hierbei krystallisiert das Oxanilsäurethioamid fast vollständig in derben, braungelben Nadeln ans. Die Ausbeute beträgt 23 g, entsprechend 42 pCt. des angewandten Phenylloxamids.

Das in der Xylo-lösung verbleibende Dithiophenylloxamid gewinnt man am besten durch Ausschütteln mit 5-prozentiger Natronlauge in kleinen Portionen, bis die Lauge beim Ansäuern keine Fällung mehr gibt, und Fällen der eventuell klar filtrirten Alkalilösung mit Kohlensäure. Man erhält die Verbindung auf diese Weise als bräunlich-orangerote, fein krystallinische Masse. Die Mutterlauge wird ausgeäthert. Die Gesamtausbeute an Dithiokörper beträgt 9 g, entsprechend 15 pCt. des Ausgangsmateriale. Es wurden also nur 57 pCt. des angewandten Phenylloxamids in das Gemenge der Thiokörper übergeführt, der Rest wird in dunkle, undefinirbare, theereige Massen verwandelt.

Das Oxanilsäurethioamid wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Da hierbei nicht unbeträchtliche Antheile in der Mutterlauge verbleiben, dampft man diese ein, verreibt den Rückstand mit Alkohol und etwas Natronlange, bis nur noch braune, schmierige

Massen zurückbleiben, verdünnt die Lösung mit Wasser, filtrirt sie und leitet Kohlensäure ein. Hierbei fällt der Rest des Thioamids aus.

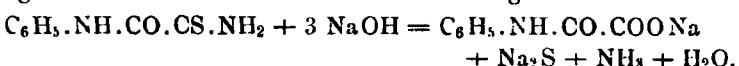
Das Oxanilsäurethioamid löst sich in der Hitze ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, sehr leicht in Aceton und Eisessig, kaum in Benzin, Ligroin und Wasser. Beim Verreiben mit 10-prozentiger Natronlauge geht es mit schwach gelblicher Farbe in Lösung. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, erhält man es in dicken, kurzen, strohgelben Stäbchen vom Schmp. 176°.

0.2194 g Sbst.: 0.4269 g CO₂, 0.092 g H₂O. — 0.1799 g Sbst.: 24.7 ccm N (160, 758.5 mm). — 0.2472 g Sbst.: 0.3257 g BaSO₄.

C₈H₅N₂OS. Ber. C 53.27, H 4.48, N 15.58, S 17.79.

Gef. » 53.07, » 4.69, » 15.81, » 18.09.

Die Constitution der Verbindung ergiebt sich daraus, dass sie beim Erhitzen mit Natronlauge unter Ammoniakabspaltung und Bildung von Schwefelnatrium in Oxanilsäure übergeht:



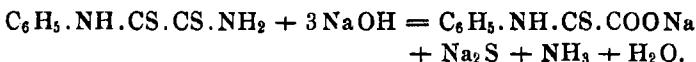
Das Thioxanilsäurethioamid (Phenylrubeanwasserstoff) reinigt man, falls der durch Kohlensäure entstandene Niederschlag noch stark bräunlich gefärbt ist, durch nochmaliges Lösen in kalter, verdünnter Natronlauge und Fällen der filtrirten Lösung mit Kohlensäure. Andernfalls krystallisiert man direct aus Benzin um und erhält die Verbindung so in hellrothen, schönen Nadelchen vom Schmp. 98°, die sich spielend leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzin, schwer in Ligroin und Wasser lösen. Aus sehr wenig Alkohol krystallisiert der Körper bei längerem Stehen in harten, schief abgeschnittenen Prismen, welche genau das Aussehen des Ferricyankaliums haben. In verdünnter Natronlauge löst er sich leicht zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit, aus der er durch Kohlensäure in weichen, wolligen, orangeroten Nadelchen gefällt wird.

0.1823 g Sbst.: 0.3264 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.1954 g Sbst.: 24.7 ccm N (15.5°, 756 mm). — 0.2589 g Sbst.: 0.6183 g BaSO₄.

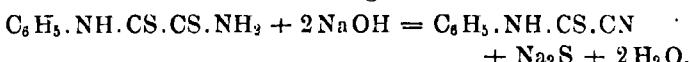
C₈H₅N₂S₂. Ber. C 48.91, H 4.12, N 14.30, S 32.67.

Gef. » 48.83, » 4.61, » 14.67, » 32.79.

Mit Natronlauge gekocht, entwickelt die Verbindung Ammoniak; gleichzeitig wird in Folge weitergehender Zersetzung etwas Anilin gebildet. Man kühlt nun rasch ab, fällt noch unverändertes Thioamid durch Kohlensäure aus und säuert das Filtrat mit Salzsäure an, wodurch Thioxanilsäure gefällt wird. Die Zersetzung verläuft also der Hauptache nach gemäss der Gleichung:



Lässt man dagegen die Lösung des Thioamids in 10-procentiger Natronlauge längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so findet in geringem Maasse eine andere Reaction statt. Fällt man nach ein-tägigem Stehen das unveränderte Thioamid durch Kohlensäure aus und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, so entsteht eine der Thioxanilsäure im Aussehen sehr ähnliche Fällung, doch schmilzt der Körper nach abermaligem Lösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Salzsäure bei 81—82°. Er ist identisch mit dem weiter unten beschriebenen Nitril der Thioxaminsäure. Die Natronlauge hat also hier Schwefelwasserstoff entziehend gewirkt.



Das Thioxanilsäurethioamid lässt sich auch aus dem Oxanilsäurethioamid durch weitere Behandlung mit Schwefelphosphor darstellen, doch bleiben dabei stets beträchtliche Mengen der Monothioverbindung unverändert. Ein Versuch, bei welchem 40 g Oxanilsäurethioamid mit 12 g Phosphorpentasulfid bei 9.9 g und 400 g Xylol 50 Minuten lang erhitzt wurden, lieferte 10 g unverändertes Ausgangsmaterial zurück; aus der Xyollolösung konnten 17 g Dithioverbindung isolirt werden, was einer Ausbeute von ca. 50 pCt. des in Reaction getretenen Products entspricht.

Thioxanilsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CN}$, und Thioxanilsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.

Diese beiden Verbindungen entstehen neben einander in quantitativer Ausbeute, wenn man eine alkalische Lösung des Thioxanilsäurethioamids mit der einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Ferricyankaliumlösung versetzt, und zwar gehen $\frac{3}{4}$ des Thioamids in das Nitril über, während $\frac{1}{4}$ in das Amid verwandelt wird.

Dass Ferricyankalium auf Thioamide in der Weise zu wirken vermag, dass es diese in die zugehörigen Amide verwandelt, ist bereits früher beobachtet worden. So erhielt Jacobson¹⁾ bei der Behandlung des Sulfocarbanilids mit Ferricyankalium nicht den erwarteten Benzthiazolkörper, sondern Carbanilid, und in anderen Fällen²⁾ entstanden die entschwefelten Amide als Nebenprodukte. Dagegen ist die leichte Ueberführbarkeit von Thioamid in Nitril, welche im vorliegenden Falle die Hauptreaction darstellt, bisher nicht bekannt.

Darstellung des Nitrils und des Amids der Thioxanilsäure: 5 g Thioxanilsäurethioamid werden in 200 ccm 2½-prozentiger Natronlauge

¹⁾ Jacobson, diese Berichte 19, 1077 [1886].

²⁾ Vergl. z. B. Jacobson, diese Berichte 19, 1069 [1886], sowie die weiter unten angeführte Reaction zwischen Thioxanilid bzw. Dithioxanilid und Ferricyankalium.

gelöst und zu dieser Lösung ein Gemisch von 84 g 20-prozentiger Ferricyankaliumlösung und 25 g 10-prozentiger Natronlauge unter Umschütteln langsam zufliessen gelassen. Es bildet sich eine geringe bräunliche Ausscheidung, die fast nur aus Schwefel besteht. Das Filtrat davon wird angesäuert und ausgeäthert. Den Aetherrückstand löst man in wenig 2—3-prozentiger Natronlauge und leitet Kohlensäure in die Lösung. Der krystallinische, bräunlich-gelbe Niederschlag, welcher dadurch entsteht, stellt fast reines Thiooxanilsäureamid dar. Er wiegt 1.2 g, entsprechend 1.3 g Thioamid. Das Filtrat davon wird mit Salzsäure versetzt, wodurch das Nitril in orangegegelbenen Nadelchen auskrystallisiert. Der Rest kann durch Ausäthern der Mutterlauge gewonnen werden. Ausbeute 2.9 g, entsprechend 3.5 g Thioamid.

Das Thiooxanilsäurenitril wird am besten durch nochmaliges Lösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Man erhält es so in leuchtend orangegegelben, wolligen Nadelchen, die nach vorherigem Sintern bei 82° schmelzen. Es löst sich spielend leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzin, schwer in Ligroin und in Wasser. Bemerkenswerth ist die Löslichkeit des Nitrils in Natriumcarbonat, welche auf das Vorhandensein der stark negativen Cyangruppe neben dem Hydrosulfürrest zurückzuführen ist. Uebrigens lässt sich das Nitril aus der Carbonatlösung durch Aether theilweise extrahiren.

0.1725 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.06 g H₂O. — 0.2056 g Sbst.: 31.4 ccm N (17.5°, 758 mm). — 0.2225 g Sbst.: 0.3232 g BaSO₄.

C₈H₅N₂S. Ber. C 59.19, H 3.74, N 17.31, S 19.76.

Gef. » 59.12, » 3.89, » 17.48, » 19.94.

Das Thiooxanilsäureamid lässt sich, ausser auf die angegebene Weise, auch aus dem Nitril gewinnen. Zu diesem Zweck erwärmt man die Lösung des Thiooxanilsäurenitrils in Natronlauge auf dem Wasserbade, bis sich Ammoniakentwicklung bemerkbar macht, kühl dann rasch ab und fällt das entstandene Amid durch Kohlensäure aus. Aus 6.5 g Nitril, die in 65 ccm 10-prozentiger Natronlauge gelöst waren, konnten so 4.6 g Amid erhalten werden. Der Rest, welcher durch Salzsäure ausgefällt werden kann, besteht aus einem Gemisch unveränderten Nitrils mit Thiooxanilsäure.

Zur Reinigung krystallisiert man das Thiooxanilsäureamid mehrmals aus Alkohol um und erhält es so in gelben, derben Nadeln vom Schmp. 169—170°. Seine Verschiedenheit von dem isomeren Oxanilsäurethioamid zeigt sich darin, dass es, mit diesem Körper gemischt, bereits bei 140° schmilzt, und ferner in seiner Ueberführbarkeit in Thiooxanilsäure durch Kochen mit Natronlauge.

0.1707 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.1584 g Sbst.: 21.9 ccm N (18.5°, 751 mm). — 0.2238 g Sbst.: 0.2912 g BaSO₄.

C₈H₅N₂OS. Ber. C 53.27, H 4.48, N 15.58, S 17.79.

Gef. » 53.01, » 4.96, » 15.71, » 17.87.

Das Thioxanilsäureamid löst sich schon in der Kälte leicht in Eisessig, Aceton und Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Benzin, kaum in Ligroin. In siedendem Wasser ist es etwas löslich. Verdünnte Natronlauge löst es schon in der Kälte leicht fast farblos auf.

Ein Versuch zur Darstellung des Thioxanilsäureamids durch Erhitzen des Thioxanilsäureesters mit alkoholischem Ammoniak verlief resultatlos.

**Thioxanilid, $C_6H_5.NH.CS.CO.NH.C_6H_5$ und
Dithioxanilid, $C_6H_5.NH.CS.CS.NH.C_6H_5$.**

Diese beiden Körper bilden sich nebeneinander, wenn man Oxanilid, in der zehnfachen Menge siedenden Xylols suspendirt, mit der auf den Eintritt von zwei Schwefelatomen berechneten Menge Phosphorpentasulfid behandelt

50 g Oxanilid und 500 g Xylool werden im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt, in die siedende Flüssigkeit, in welcher das Oxanilid nur zum Theil gelöst ist, 19 g feingepulvertes Phosphorpenasulfid eingetragen und unter zeitweiligen Umschwenken 1 Stunde im Sieden erhalten. Die Flüssigkeit, welche sich während der Reaction tief braunroth färbt, wird heiss filtrirt, die an den Kolbenwandungen haftenden dunklen Nebenproducte mit Xylool gewaschen und das gesammte Filtrat mit Wasserdampf bis zur völligen Entfernung des Xylools behandelt. Das gelblich gefärbte Xylool kann durch Schütteln mit Natronlauge entfärbt und nach dem Trocknen wieder benutzt werden. Der Kolbenrückstand ist rothbraun gefärbt; er wird von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit 1 L 5-prozentiger Natronlauge gut durchgearbeitet und 12–24 Stunden damit stehen gelassen, wobei er sich zum Theil auflöst. Diese Lösung fällt man durch Einleiten von Kohlensäure, suspendirt den abfiltrirten, orangefarbenen Niederschlag in Wasser und setzt unter Schütteln kleine Mengen Natronlauge zu, bis sich alles bis auf einen rein gelben Rückstand gelöst hat. Durch nochmaliges Fällen mit Kohlensäure erhält man alsdann reines Dithioxanilid, während das bei der wiederholten Behandlung mit Natronlauge ungelöst Gebliebene aus Thioxanilid besteht. Der Rückstand von der ersten Natronlauge-Behandlung wird nun mit 400 ccm Alkohol übergossen und mit 10-prozentiger Natronlauge in kleinen Portionen verrührt, bis fast alles in Lösung gegangen ist. Die von dem geringen, schmierigen Rückstand abgegossene Lösung wird mit Wasser auf 1 L aufgefüllt, filtrirt und mit Kohlensäure behandelt. Man erhält dadurch einen gelben Niederschlag von Thioxanilid, dem noch geringe Mengen Dithioverbindung beigemengt sind. Man trennt diese in der oben angegebenen Weise durch Behandeln mit sehr wenig stark verdünnter Natronlauge und Fällen der Lösung mit Kohlensäure von der Monothioverbindung ab. Die beiden Substanzen reinigt man durch Umkristallisiren aus Eisessig und erhält so unter Benutzung der Mutterlaugen 18 g Thioxanilid und 24 g Dithioxanilid, entsprechend einer Gesammtausbeute von 73 pCt. der Theorie.

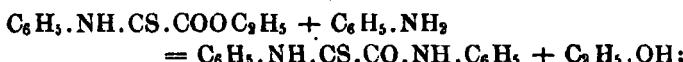
Thiooxanilid krystallisiert aus Eisessig in langen, derben, glanzlosen, rein gelben Nadeln vom Schmp. 144—145°. Es löst sich leicht in heissem Eisessig, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol und Aether, sehr wenig in heissem Wasser. In verdünnter Natronlauge löst es sich nur sehr langsam in der Kälte auf, rascher beim Erwärmen, leicht bei Gegenwart von Alkohol. Aus der wässrig-alkalischen Lösung lässt sich die Verbindung durch Aether theilweise ausziehen.

0.2485 g Sbst.: 0.5851 g CO₂, 0.1108 g H₂O. — 0.2998 g Sbst.: 28.6 ccm N (10.5°, 745.5 mm). — 0.1904 g Sbst.: 0.1771 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂N₂OS. Ber. C 65.56, H 4.73, N 10.95, S 12.51.

Gef. » 65.53, » 5.09, » 11.16, » 12.77.

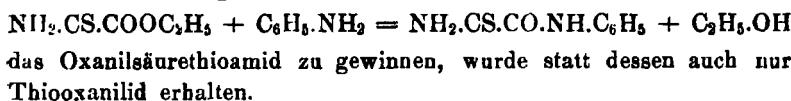
Für sich allein kann das Thiooxanilid in guter Ausbeute aus dem Thiooxanilsäureester und Anilin gewonnen werden:



man verfährt hierbei folgendermaßen:

93 g roher Ester (welcher nach dem Ergebniss der Verseifung etwa 78 pCt. an reiner Verbindung enthält) wird mit 42 g Anilin im Oelbad bei etwa 150° Badtemperatur 9 Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem öldurchtränkten Krystallkuchen. Man saugt ab und wäscht die Krystalle mit Alkohol. Nach dem Trocknen erhält man 70 g reinen Thiooxanilids. Die alkoholische Mutterlauge wird vom Alkohol durch Erhitzen befreit und wieder einige Stunden im Oelbad erhitzt. Nun erstarrt die Masse nicht mehr beim Erkalten, doch lassen sich durch Vermischen der dicken Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Alkohol noch 5 g Thiooxanilid gewinnen. Die Gesamtausbeute beträgt auf reinen Thiooxanilsäureester umgerechnet 83 pCt. der theoretischen.

Bei einem Versuch, welcher darauf abzielte, aus dem Thiooxaminsäureester durch Ersatz der Oxäthylgruppe durch den Anilinrest gemäss der Gleichung:



Der Thiooxaminsäureester lässt sich auf folgende Weise bequem darstellen:

50 g Oxaminsäureäthylester (Oxamäthan) werden im Oelbade am Rückflusskühler in 500 g siedendem Toluol gelöst, zu der Lösung 22.8 g (berechnet 19 g) feingepulvertes Phosphorpentasulfid zugesetzt und unter zeitweiligem Umschütteln 2 Stunden lang im Sieden erhalten. Die heiss abfiltrirte, dunkelrote Lösung scheidet beim Erkalten eine geringe Menge unveränderten Oxaminsäureesters ab. Das Reactionsproduct krystallisiert beim freiwilligen Verdunsten der Toluollösung in gelben Nadeln aus und zeigt die Eigen-

schaften des bekannten Thioxaminsäureesters. Ausbeute 36 g = 63 pCt. der Theorie.

Wird der so gewonnene Thioxaminsäureester mit der äquimolekularen Menge Anilin im Oelbade auf 140—150° erhitzt, so entwickelt sich nicht nur Alkohol, sondern es sublimiren auch grosse Mengen von Schwefelammonium. Da hiernach auch der Ammoniakrest durch das Anilin angegriffen wird, wurde 1 Mol.-Gew. des Esters mit 2½ Mol.-Gew. Anilin 2 Tage lang im Oelbade erhitzt. Das auskristallisierte, mit Alkohol gewaschene Reactionsproduct bestand aus Thioxanilid, doch entsprach seine Menge nur einer Ausbeute von 26 pCt. der Theorie. Die Hauptmenge des Thioxaminsäureesters war, wie auch die Bildung des Schwefelammoniums erkennen liess, tiefgreifend zersetzt.

Das Dithioxanilid ist, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, bereits vor langer Zeit von Wallach (loc. cit.) dargestellt worden. Während dieser Forscher die Verbindung » in wunderschönen, dem Musivgold ähnlichen, bei 133° schmelzenden Blättern « erhielt, beschreibt sie Holleman (loc. cit.), welcher sie später darstellte, als aus Alkohol in lebhaft rothen, glänzenden Nadeln kristallisiert.

Das auf die oben geschilderte Weise hergestellte Dithioxanilid krystallisiert aus Eisessig in gelbrothen Blättchen, welche in dünner Schicht gelb erscheinen, ebenso erhält man es aus Aceton, wenn die Lösung stark concentrirt ist; aus verdünnteren Lösungen krystallisieren dagegen dicke, rothe, glänzende Tafeln. Aus Alkohol schiesst die Verbindung in ausgezackten, spießigen, gelbrothen Krystallen an. Den Schmelzpunkt fand ich bei 134°. Der Körper löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in heissem Benzol, Eisessig, Essigester und Aceton, schwerer in Alkohol und Aether, sehr wenig in heissem Wasser. In verdünnter Natronlauge löst er sich glatt auf; die Lösung ist nur schwach gefärbt. Die in dieser Lösung enthaltene Natriumverbindung lässt sich isoliren, wenn man das Dithioxanilid in Natriumäthylatlösung auflöst und Aether zusetzt. Es fällt dann ein farbloses, sehr hygrokopisches Natriumsalz aus, das sich in Wasser fast farblos löst, aber unter der Einwirkung der Kohlensäure der Luft sehr bald die freie Verbindung in orangerothen Kräställchen abscheidet.

0.184 g Sbst.: 0.4161 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.0963 g Sbst.: 8.8 ccm. N (10.3°, 749.5 mm). — 0.1768 g Sbst.: 0.3029 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃N₂S₂. Ber. C 61.69, H 4.45, N 10.31, S 23.55.
Gef. » 61.68, » 5.00, » 10.75, » 23.52.

Um das Monothioxanilid in die Dithioverbindung überzuführen, verfuhr ich folgendermaassen:

50 g Thioxanilid werden im Oelbade am Rückflusskühler in 500 g Xylool gelöst, die siedende Lösung mit 10.5 g Phosphorpentasulfid (berechnet 8.2 g)

versetzt und 2 Stunden im Sieden erhalten. Die Reactionsflüssigkeit wird ebenso verarbeitet, wie bei der Darstellung der Thioxanilide aus dem Ox-anilid angegeben ist. Man erhält neben 8 g unverändertem Thioxanilid 35 g Dithioxanilid, was, auf die in Reaction getretene Monothioverbindung berechnet, einer Ausbeute von 78 pCt. der Theorie entspricht.

Thioxanilid-sulfosäure, C₆H₅.NH.CO.NH.C₆H₄.SO₃H.

Das Thioxanilid löst sich ziemlich leicht in concentrirter Schwefelsäure zu einer rothen Flüssigkeit. Lässt man diese bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so findet allmählich Sulfierung statt. Als Nebenprodukte treten Isatin und die weiter unten beschriebene Sulfosäure des Benzthiazolcarbonsäureanilids bezw. als deren Spaltungsproducte Benzthiazolcarbonsäure und Sulfanilsäure auf.

20 g Thioxanilid werden in 100 g concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Mischung eine Woche stehen gelassen. Man giesst nun die nach schwefliger Säure riechende Lösung in 400 g Eiswasser, filtrirt den brauen, fein vertheilten Niederschlag ab und löst ihn, ohne auszuwaschen, in 3-proc. Natronlauge. Die entstandene Sulfosäure ist zwar leicht in Wasser löslich, aber sehr wenig in der 20-proc. Schwefelsäure, aus der sie sich ausgeschieden hat, sodass eine Verarbeitung der schwefelsauren Mutterlauge nicht erforderlich ist. Es wurde nur constatiert, dass diese geringe Mengen Isatin und etwas Anilin enthält. Die Natronlaugelösung wird von einem geringen, aus Schwefel bestehenden Niederschlag abfiltrirt und mit Kohlensäure behandelt. Dadurch wird das Natriumsalz der entstandenen Sulfosäure, welches in überschüssiger Natronlauge sehr leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich ist, in Gestalt eines gelben Niederschlags gefällt, den man durch Waschen mit Alkohol und Aether von geringen Beimengungen befreit und dann aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 12.4 g = 44 pCt. der Theorie. Die mit Kohlensäure behandelte Lösung gibt nach dem Ansäuern an Aether eine kleine Menge Benzthiazolcarbonsäure ab.

Die freie Sulfosäure lässt sich durch Umkrystallisiren des ursprünglichen Niederschlags aus Wasser in Gestalt hellgelber breiter Nadeln oder Blättchen erhalten, die in Wasser leicht, in verdünnten Mineralsäuren schwer löslich sind.

Das Natriumsalz krystallisiert aus Wasser in prächtig glänzenden, hellgelben Blättchen. Es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, leicht dagegen in Natronlauge, wobei sich vermutlich ein Dinatriumsalz der Form



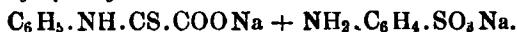
bildet.

0.4111 g Sbst. (im Xylolbade getrocknet): 0.0787 g Na₂SO₄. — 0.235 g Sbst.: 0.2989 g BaSO₄.



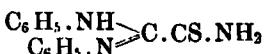
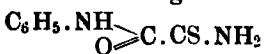
Gef. • 6.21, • 17.46.

Die Constitution der beschriebenen Sulfosäure ergibt sich daraus, dass ihr Natriumsalz beim Kochen mit Natronlauge, neben kleinen Mengen Anilin, Schwefelwasserstoff und Oxalsäure, reichliche Mengen Thioxanilsäure und Anilinsulfosäure bildet. Das Natriumsalz zerfällt also der Hauptsache nach gemäss der Gleichung:



2. Versuche zur Darstellung von Isatin aus Thioxanilsäureamid bzw. Thioxanilid.

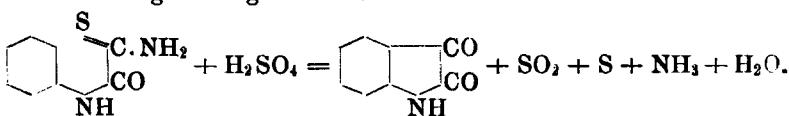
Nach den Erfahrungen, welche Saundmeyer (I. c.) bei der Einwirkung heißer, concentrirter Schwefelsäure auf das Diphenyloxalamidinthioamid gemacht hat, erschien es nicht unwahrscheinlich, dass das Thioamid der Oxanilsäure sich bei dieser Reaction in Isatin werde überführen lasse, da der Bau der beiden genannten Körper ein vollkommen analoger ist:



Oxanilsäurethioamid

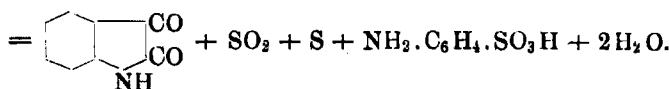
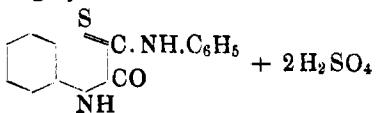
Diphenyloxalamidinthioamid.

Das Thioamid der Oxanilsäure wurde daher in der von Sandmeyer angegebenen Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. In der That konnte dadurch eine partielle Umsetzung gemäss folgender Gleichung hervorgerufen werden:



Löst man Thioxanilsäureamid in der fünffachen Menge vorher auf ca. 95° erhitpter Schwefelsäure auf, so findet starke Schwefligsäureentwickelung statt. Man erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis diese Entwicklung nachlässt, giesst die erkaltete Lösung in Wasser und isoliert das Isatin nach bekannten Methoden. Die Ausbeute war hier äusserst gering. Sie wurde nicht näher bestimmt.

Das dem Thioamid der Oxanilsäure analog zusammengesetzte Thioxanilid konnte in ganz derselben Weise wie jenes Isatin liefern, nur musste hier an Stelle des Ammoniaks Anilin bzw. Sulfanilsäure abgespalten werden:



Die Reaction wurde ganz ebenso ausgeführt, wie oben für Oxanilsäurethioamid angegeben. Dabei ergab sich eine Ausbeute an Isatin, welche etwa 1/4 der theoretischen entspricht.

20 g Thioxanilid werden in 100 g concentrirter, auf 95° erhitzter Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Versetzen mit Wasser kein Thioxanilid mehr ausfallen lässt, darauf abgekühlt und in 400 ccm Wasser eingetragen. Während des Erhitzens entweichen Ströme von schwefliger Säure. Die wässrige Lösung wird von einem geringen, aus Schwefel bestehenden Niederschlag abfiltrirt, die Schwefelsäure grösstenteils durch Soda und der Rest durch Natriumacetat abgestumpft und die essigsaure Lösung mit Phenylhydrazin gekocht. Der entstandene Niederschlag von Isatinphenylhydrazon (Schmp. 211—212°) wog 5 g, entsprechend 27 pCt. der Theorie. Bei einem zweiten, ebenso ausgeführten Versuch wurden 22 pCt. der theoretisch berechneten Menge Isatinphenylhydrazon erhalten.

Bei einigen anderen Proben wurde die schwefelsaure Lösung nach dem Neutralisiren mit Soda bzw. Baryumcarbonat auf Isatin selbst verarbeitet, doch waren hier wegen der verhältnismässig grossen Flüssigkeitsmengen und der starken Niederschläge die Verluste so gross, dass die Versuche keinen Anspruch auf quantitative Genauigkeit machen können. Zur Gewinnung der Sulfanilsäure wird die mit Baryumcarbonat neutralisirte, vom Baryumsulfat abfiltrirte Reactionsflüssigkeit eingedampft, das zurückbleibende sulfanilsaure Baryum durch Schwefelsäure zersetzt und die Säure aus Wasser umkristallisiert. Sie zeigt alle Eigenschaften der Sulfanilsäure. Die vom Kry stallwasser befreite Säure gab die verlangten Analysenwerthe.

0.2042 g Sbst.: 0.3098 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.1782 g Sbst.: 12.3 ccm N (9.7°, 751 mm).

C₆H₇NSO₃. Ber. C 41.57, H 4.08, N 8.11.

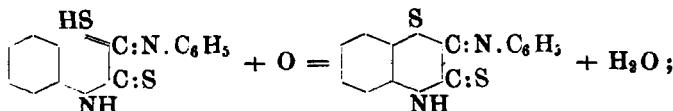
Gef. • 41.38, » 4.31, » 8.13.

3. Bildung von Benzthiazolderivaten aus Thioxanilsäurethioamid und Dithioxanilid durch Schwefelsäure.

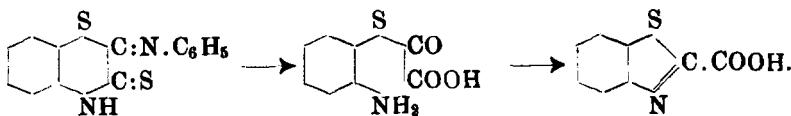
Während das Monothioxanilid, wie wir gesehen haben, von kalter, concentrirter Schwefelsäure hauptsächlich in seine Sulfosäure verwandelt, bei höherer Temperatur dagegen unter theilweiser Zersetzung in Isatin übergeführt wird, wandelt sich das Dithioxanilid unter der Einwirkung der Schwefelsäure in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Thioxanilid der Benzthiazolcarbonsäure um, während die Schwefelsäure gleichzeitig zu schwefliger Säure reduziert wird (vergl. die in der Einleitung gegebene Gleichung). Bei längerer Einwirkung der Säure findet dann ein Eintritt der Sulfogruppe in den Anilinrest des Benzthiazolcarbonsäurethioanilids statt. Rauchende Schwefelsäure liefert dieselben Producte, nur verläuft hier der Oxydationsprocess rascher, und die erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch grössere

Reinheit aus; dagegen ist es schwierig, bei Anwendung der rauchenden Säure die nicht sulfirte Verbindung allein zu erhalten, da die Sulfirung schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch erfolgt.

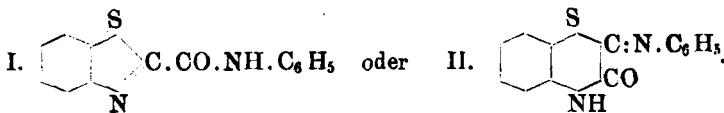
Es erschien nicht ausgeschlossen, dass der Process auch in anderer Weise verlaufen könnte, welche durch die folgende Gleichung veranschaulicht wird:



d. h. die entstandene Verbindung konnte auch ein Benzthiazinderivat sein. Nun wird zwar das aus dem Dithiooxanilid entstehende Reactionsproduct durch siedende Natronlauge in Benzthiazolcarbonsäure übergeführt, doch war es nicht ganz ausgeschlossen, dass hierbei unter intermediärer Aufspaltung des zuerst gebildeten Benzthiazinringes erst die Benzthiazolgruppierung hergestellt würde, etwa gemäß den Formelbildern:



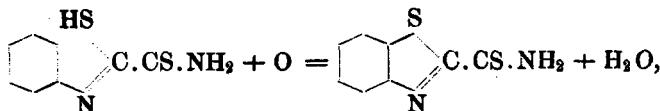
Dass diese Auffassung unzutreffend ist, konnte aber auf folgende Weise bewiesen werden. Der aus dem Dithiooxanilid entstehende, um zwei Wasserstoffatome ärmere Körper wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung glatt in der Weise oxydiert, dass das ausserhalb des Ringes stehende Schwefelatom als Schwefelsäure abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt wird. Der so hergestellte Körper kann nur eine der folgenden Constitutionsformeln besitzen:



Er erwies sich nun als identisch mit dem aus der Benzthiazolcarbonsäure durch Esterificiren und Behandeln des Esters mit Anilin hergestellten Anilid der Benzthiazolcarbonsäure, und es kommt ihm daher die durch Formel I wiedergegebene Constitution zu.

In ganz analoger Weise wie das Dithiooxanilid wird auch das Thioxoanilsäurethioamid oxydiert, doch ist die entstehende Benzthiazol-

verbindung so stark verunreinigt, dass es nicht gelang, das zu erwartende Thioamid der Benzthiazolcarbonsäure,



zu isoliren. Es konnte lediglich nachgewiesen werden, dass das Reactionsproduct beim Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Schwefelnatrium in das Natriumsalz der Benzthiazolcarbonsäure übergeht.

Benzthiazolcarbonsäure-thioanilid, $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{S}) - \text{C}(\text{NH}_2)\text{CS}$.

Darstellung. a) Mit concentrirter Schwefelsäure: 20 g Dithioxanilid werden in 100 g concentrirte Schwefelsäure eingetragen, wobei sofort der Geruch nach schwefliger Säure auftritt. Man lässt die Lösung, welche anfangs gelbroth ist, später aber eine grünlichbraune Farbe annimmt, 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, giesst in 400 g Eiswasser und filtrirt den entstandenen Niederschlag ab. Man kocht darauf das Product mit Wasser aus, um geringe Mengen der gleichzeitig entstandenen Sulfosäure zu entfernen, und reinigt den hellgraubraunen Körper durch Lösen in wenig alkoholischer Natronlauge und Ausfällen der mit Wasser verdünnten und filtrirten Lösung mit Kohlensäure. Die Fällung ist meist schon rein gelb und besteht aus fast reinem Benzthiazolcarbonsäurethioanilid. Ausbeute 13 g = 66 pCt. der Theorie.

b) Mit rauchender Schwefelsäure: 20 g Dithioxanilid werden unter Eiskühlung in 100 g rauchende Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt langsam und unter möglichster Vermeidung von Erwärmung eingetragen und nach erfolgter Lösung sofort in 400 g Eiswasser gegossen. Die Fällung ist hier sofort rein gelb, doch enthält das Product grössere Mengen Sulfosäure neben etwas unverändertem Dithioxanilid. Die Aufarbeitung geschieht wie oben angegeben, doch ist es nothwendig, das durch Kohlensäure gefallte Product nochmals mit sehr verdünnter, kalter Natronlauge durchzuschütteln, um das darin enthaltene Dithioxanilid zu lösen. Ausbeute 10 g = 50 pCt. der Theorie.

Zur Reinigung wird das mit Kohlensäure ausgefällte Benzthiazolcarbonsäurethioanilid aus Eisessig, eventuell unter Zusatz von Thierkohle, umkristallisiert, wodurch man es in Gestalt prachtvoll goldglänzender, langer, weicher Nadeln vom Schmp. 155° erhält. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Benzol, Aceton und Eisessig, in Chloroform schon in der Kälte. Alkohol nimmt sie selbst beim Kochen ziemlich schwer auf. In Benzin und Ligroin ist sie nur sehr wenig, in Wasser garnicht löslich. Kalte Natronlauge löst nur langsam und schwierig, alkoholische Natronlauge dagegen leicht mit hell-

gelber Farbe. Kochende Natronlauge spaltet das Thioanilid in Anilin, Schwefelwasserstoff und Benzthiazolcarbonsäure (Schmp. 108°).

0.1874 g Sbst.: 0.4301 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.2896 g Sbst.: 25.4 ccm N (12°, 741 mm). — 0.2262 g Sbst.: 0.3928 g BaSO₄.

C₁₄H₁₀N₂S₂. Ber. C 62.15, H 3.74, N 10.39, S 23.72.

Gef. » 62.59, » 4.25, » 10.10, » 23.84.

Benzthiazolcarbonsäure-thioanilidsulfosäure,



Zur Darstellung dieser Verbindung benutzt man zweckmässig rauchende Schwefelsäure und verfährt hierbei folgendermaassen:

20 g Dithiooxanilid werden in 100 g rauchende Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt langsam eingetragen und die Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis eine Probe in viel Wasser vollkommen löslich ist. Dieser Punkt tritt ein, wenn die Temperatur der Lösung auf 60—70° gestiegen ist. Man giesst nach dem raschen Abkühlen in 400 g Eiswasser und filtrirt den äusserst fein vertheilten Niederschlag durch ein Faltenfilter. Das Filtrat enthält nur Spuren der Sulfosäure. Das Product löst man, ohne auszuwaschen, in verdünnter Natronlauge, wobei nur schwache Trübung eintritt, fällt das in Wasser äusserst schwer, leicht dagegen in überschüssiger Natronlauge lösliche Natriumsalz mit Kohlensäure aus, wascht den Niederschlag mit Alkohol und Aether und krystallisiert schliesslich aus Wasser um. Ausbeute an nicht umkristallisiertem Natriumsalz 23 g = 85 pCt. der Theorie.

Die freie Sulfosäure löst sich leicht in Wasser, schwer in verdünnten Mineralsäuren. Sie ist hellgelb gefärbt.

Das Natriumsalz krystallisiert aus Wasser in prächtig bronze-glänzenden Blättchen, die sich beim Filtriren zu glänzendem Häutchen vereinigen. Es ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich; 1 Th. Salz löst sich in etwa 150 Th. kochenden Wassers. Durch siedende Natronlauge wird es in benzothiazolcarbonsaures und anilinsulfosaures Natrium gespalten.

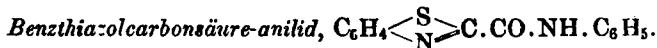
0.3299 g Sbst.: 0.0625 g Na₂SO₄. — 0.2729 g Sbst.: 0.5182 g BaSO₄.

C₁₄H₉N₂S₃O₃Na. Ber. Na 6.18, S 25.83.

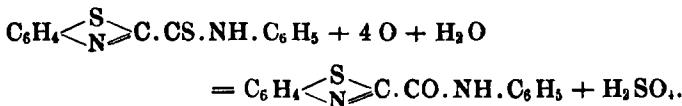
Gef. » 6.14, » 26.09.

Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit den meisten Metallsalzlösungen gelbe, schwer lösliche Niederschläge. Das Baryumsalz ist in Wasser ganz unlöslich.

Die Benzthiazolcarbonsäure-thioanilidsulfosäure ist ein gelber Wollfarbstoff. Die angesäuerte Lösung des Natriumsalzes färbt Wolle mit trübgelber Nuance. Das Färbevermögen ist nur sehr gering, was sich wohl durch das Fehlen eigentlicher auxochromer Gruppen erklärt.



Wie bereits erwähnt wurde, entsteht diese Verbindung bei der Oxydation des entsprechenden Thioanilids mit alkalischem Kaliumpermanganat gemäss der Gleichung:



5.4 g Benzthiazolcarbonsäurethioanilid werden bei gelinder Wärme in 50 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst, 150 ccm Wasser zugesetzt und mit 420 g 2-prozentiger Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Die eventuell von Spuren unveränderten Permanganats durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol befreite Oxydationsflüssigkeit wird abfiltrirt, gepresst und mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleiben 4.5 g rohes Benzthiazolcarbonsäureanilid (berechnet 5.08 g). Das Filtrat vom Manganniederschlag wird mit Baryumchloridlösung gefällt. Erhalten 4 g Baryumsulfat, entsprechend 1.7 g Schwefelsäure (berechnet 1.96 g).

Das Anilid wird durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt. Es krystallisiert daraus je nach der Concentration der Lösungen entweder in schwach gelblichen, harten, rhombischen Prismen oder in glanzlosen, weichen, schneeweissen Nadelchen vom Schmp. 160°. In den meisten, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln ist der Körper in der Hitze ziemlich leicht löslich, in Chloroform löst er sich schon in der Kälte. Ligroin nimmt ihn nur schwierig auf, in Wasser ist er fast unlöslich.

0.1827 g Sbst.: 0.4451 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1145 g Sbst.: 11.5 ccm N (180, 746 mm). — 0.2197 g Sbst.: 0.2044 g BaSO₄.

C₁₄H₁₀N₂OS. Ber. C 66.08, H 3.97, N 11.04, S 12.61.
Gef. • 66.44, » 4.15, • 11.59, » 12.77.

Zur Darstellung des Anilids aus der Benzthiazolcarbonsäure wird der weiter unten beschriebene Ester dieser Säure mit überschüssigem Anilin im Oelbade 6 Stunden lang auf 140—160° (Badtemperatur) erhitzt, das freie Anilin durch Salzsäure in Lösung gebracht und der Rückstand, welcher noch etwas unveränderten Ester enthält, durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die Verbindung schmilzt sowohl für sich als auch im Gemisch mit dem auf dem anderen Wege erhaltenen Anilid bei 160°, zeigt die beiden charakteristischen Krystallformen und stimmt auch im übrigen in allen Eigenschaften mit dem aus dem Thioanilid gewonnenen Körper überein.

Benzthiazolcarbonsäure-anilidsulfosäure,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_3\text{H}$.

Diese Verbindung entsteht in ganz analoger Weise wie der nicht sulfirte Körper. Da sie aber im Gegensatz zu diesem äusserst leicht in Benzthiazolecarbonsäure und Anilinsulfosäure zerfällt, erhält man sie, wenn nicht besondere Vorsichtsmaassregeln angewendet werden, nur im Gemisch mit ihren Spaltungsproducten.

11 g benzthiazolcarbonsäurethioanilidsulfosaures Natrium werden in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung auf 250 ccm aufgefüllt und unter Schütteln mit 310 g einer 4-procentigen Kaliumpermanganatlösung oxydiert, wobei geringe Erwärmung auftritt. Die vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Einleiten von Kohlensäure einen farblosen Niederschlag, welcher aus dem in Wasser schwer, in überschüssiger Natronlauge leichter löslichen Natriumsalz der Benzthiazolcarbonsäure-anilidsulfosäure besteht. Das Filtrat liefert nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Aether Benzthiazolcarbonsäure (Schmp. 103°).

0.3886 g Sbst. (im Xylolbade getrocknet): 0.0849 g Na_2SO_4 . — 0.2458 g Sbst.: 0.3104 g BaSO_4 .



Die freie Sulfosäure wurde nicht dargestellt. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes gibt mit den meisten Metallsalzlösungen schwer lösliche Niederschläge.

4. Ueberführung der geschwefelten Anilide der Oxalsäure in Benzthiazolabkömmlinge durch Ferricyankalium.

Das Dithioxanilid, welches durch Schwefelsäure so ausserordentlich leicht und glatt in Abkömmlinge des Benzthiazols übergeht, konnte durch Oxydation mit Ferricyankalium nicht in das Thioanilid der Benzthiazolecarbonsäure übergeführt werden. Das Ferricyankalium wirkt hier in erster Linie nur entschwefelnd; aus dem Reactionsproduct konnten beträchtliche Mengen Thiooxanilid isolirt werden. Ein weiterer Theil des Ausgangsmaterials wird in undefinirbare, dunkle Massen verwandelt, während sich starker Isonitrilgeruch bemerkbar macht.

Die Einwirkung des Ferricyankaliums auf das Thiooxanilsäure-thioamid, welches dadurch z. Th. in das Amid, z. Th. in das zugehörige Nitrit verwandelt wird, wurde schon eingehend geschildert.

Von den einfach geschwefelten Verbindungen versagte die Reaction bei dem Thiooxanilsäurenitril vollständig, aus dem Amid und Anilid der Thiooxanilsäure wurden die entsprechenden Benzthiazolabkömmlinge in schlechter Ausbeute erhalten, die Thiooxanilsäure selbst dagegen liefert in fast quantitativer Ausbeute Benzthiazolecarbonsäure.

Die Untersuchung der Einwirkung alkalischen Ferricyankaliums auf den Thioxanilsäureester erübrigte sich, da dieser Ester ja schon durch kalte Alkalilauge verseift wird und mithin kein anderes Reactionsproduct geben konnte als die Säure selbst.



Diese Säure wurde zuerst von A. W. Hofmann¹⁾ dargestellt, und zwar erhielt er sie aus ihrem Amidin, welches sich bei der Einwirkung überschüssigen Cyans auf o-Amidophenylmercaptan bildet. Da der genannte Forscher nur wenige Angaben über die Verbindung macht, so sei sie hier etwas genauer beschrieben.

Darstellung: 40.6 g thioxanilsaures Natrium werden in 480 g 5-prozentiger Natronlauge gelöst und unter Umschwenken 900 g einer 20-prozentigen Ferricyankaliumlösung langsam zufiessen gelassen. Die Lösung nimmt starken Isonitrilgeruch an. Schon während der Oxydation beginnt sich ein krystallinischer, kaum gefärbter Niederschlag abzusetzen. Man lässt einige Zeit stehen, filtrirt ab und säuert das Filtrat an; hierbei fällt noch eine kleine Menge Benzthiazolcarbonsäure aus; der Rest lässt sich durch Ausäthern gewinnen. Der aus der alkalischen Lösung umkristallisierte Niederschlag besteht aus fast ganz reinem benzthiazolcarbonsaurem Natrium, welches in Wasser sehr schwer löslich ist; er wiegt nach dem Trocknen 33.5 g. An freier Säure gewinnt man insgesamt 4 g. Diese Ausbeute an Rohproduct entspricht 94.5 pCt. der theoretischen.

Die Reinigung der Benzthiazolcarbonsäure geschieht am besten in der Weise, dass man ihr Natriumsalz aus Wasser umkristallisiert, dann in möglichst wenig lauwarmem Wasser löst und mit Salzsäure fällt. Man erhält die Säure so in kleinen Nadelchen, die, entsprechend der Angabe von Hofmann, bei 108° unter heftigem Aufschäumen und Zerfall in Benzthiazol und Kohlensäure schmelzen. Die Säure lässt sich wegen dieser leichten Zersetzung nicht aus höher siedenden Lösungsmitteln umkristallisieren. In Aceton löst sie sich leicht und kann aus dieser Lösung durch Wasser in kleinen, federförmigen Nadelchen gefällt werden, doch schmolz die so behandelte Verbindung bereits bei 105°, es scheint also auch hier geringe Zersetzung zu erfolgen.

0.1595 g Sbst.: 0.3105 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.2056 g Sbst.: 0.4025 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.2025 g Sbst.: 14.5 ccm N (15°, 751.5 mm).

C₈H₅NSO₂. Ber. C 53.58, H 2.82, N 7.84.
Gef. » 53.09, 53.39, » 3.39, 3.59, » 8.25.

Sehr charakteristisch ist das Natriumsalz der Säure, welches in Wasser schwer löslich ist und daraus in schönen, glänzenden,

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 20, 2257 [1887].

rechtwinkligen Plättchen krystallisiert. Das Kaliumsalz, welches schon Hofmann in Händen hatte, löst sich bedeutend leichter in Wasser. Das Baryumsalz krystallisiert aus Wasser in flimmernden Blättchen.

Die Säure besitzt schwach basische Eigenschaften. Leitet man in ihre alkoholische Lösung Salzsäuregas, so wird sie fast vollständig in Gestalt ihres salzauren Salzes ausgefällt. Durch Wasser wird das Salz unter Rückbildung der freien Säure zerlegt. Auch beim Trocknen verliert es bereits Salzsäure.

Der Aetylester, $C_6H_4\begin{array}{c} S \\ \swarrow \\ N \end{array}\equiv C.COOC_2H_5$, wurde aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Jodäthyl und Alkohol in einer Druckflasche auf 100° dargestellt. Aus verdünntem Alkohol oder Ligroin krystallisiert er in langen, glänzenden, schneeweissen, voluminösen Nadeln vom Schmp. 70—71°. Er löst sich leicht in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas auch in siedendem Wasser.

0.195 g Sbst.: 0.4128 g CO₂, 0.0835 g H₂O. — 0.2132 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{10}H_9NSO_2$. Ber. C 57.92, H 4.39, N 6.76.

Gef. » 57.73, » 4.79, » 7.10.

Benzthiazolcarbonsäureamid, $C_6H_4\begin{array}{c} S \\ \swarrow \\ N \end{array}\equiv C.CO.NH_2$, erhält man leicht aus dem Ester durch Digestion mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak in einer Druckflasche bei 100°. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit krystallisiert das Amid in farblosen, harten, rhombischen Prismen aus. Daneben findet sich eine geringe Menge glänzender, weicher Krystallchen, welche aus dem Ammoniumsalz der Benzthiazolcarbonsäure bestehen und durch Auflösen in Wasser entfernt werden können. Das Amid wird aus Essigsäure unter Zusatz von etwas Wasser umkristallisiert; es schmilzt bei 228—230° nach vorheriger geringer Braunfärbung. In siedendem Alkohol, Aether und Benzol ist es schwer löslich, noch schwerer in Chloroform, Benzin, Ligroin und siedendem Wasser, leichter in Aceton, leicht in heißem Eisessig.

0.3208 g Sbst.: 0.6291 g CO₂, 0.1004 g H₂O. — 0.1715 g Sbst.: 24.1 ccm N (17°, 751.5 mm). — 0.2214 g Sbst.: 0.2014 g BaSO₄.

$C_8H_6N_2OS$. Ber. C 53.87, H 3.40, N 15.76, S 17.99.

Gef. » 53.57, » 3.51, » 16.06, » 18.07.

Um das Benzthiazolcarbonsäureamid aus dem Thioxanilsäureamid zu gewinnen, ist es erforderlich, einen grossen Ueberschuss an Ferricyankalium anzuwenden, da anderenfalls die Hauptmenge des Ausgangsmaterials unverändert bleibt. Das entstehende Benzthiazolcarbonsäureamid scheidet sich in bräunlichen Krystallchen

aus der Lösung aus, daneben aber entsteht auch etwas Phenyloxamid. Durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Eisessig konnte eine kleine Menge reinen Benzthiazolcarbonsäureamids gewonnen werden, welches sowohl für sich als auch im Gemisch mit dem aus dem Ester gewonnenen Amid bei 228—230° schmolz und, mit Natronlauge gekocht, unter Ammoniakentwickelung in Lösung ging. Beim Ansäuern und Ausäthern der sauren Lösung wurde Benzthiazolcarbonsäure erhalten.

Das bereits oben beschriebene Benzthiazolcarbonsäureanilid lässt sich, wenngleich in unbefriedigender Ausbeute, auch aus dem Thioxanilid durch Oxydation mit Ferricyankalium darstellen. Auch hier ist ein beträchtlicher Ueberschuss an dem Oxydationsmittel erforderlich.

5 g Thioxanilid werden unter gelindem Erwärmen in 150 ccm 5-prozentiger Natronlauge gelöst und in die Lösung 150 g 20-prozentiger Ferricyankaliumlösung einfließen gelassen. Es tritt ein isonitrilartiger Geruch auf unter gleichzeitiger Ausscheidung eines voluminösen Niederschlages. Man lässt stehen, bis die Lösung sich geklärt hat, und nimmt den abfiltrirten Niederschlag in Aether auf. Dabei bleibt eine beträchtliche Menge von Oxanilid ungelöst. Der Aetherrückstand wird in wenig Alkohol unter Zusatz von Natronlauge gelöst und mit Wasser das Benzthiazolcarbonsäureanilid ausgefällt, während Spuren unveränderten Thioxanilids in Lösung bleiben. Die Ausbeute beträgt etwa 2 g, entsprechend 40 pCt. der Theorie. Das durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigte Anilid konnte mit dem auf anderen Wegen gewonnenen identifiziert werden. Beim Kochen mit Natronlauge zerfiel es glatt in Anilin und Benzthiazolcarbonsäure.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden unter der unermüdlichen und geschickten Beihilfe von Hrn. Dr. Unverzagt ausgeführt.

588. Richard Willstätter und Rudolf Pummerer:
Ueber Aceton-dioxalester (Desmotropie und Farbstoffnatur).
 [Mittheilg. a. d. chem. Laboratorium d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften in München.]
 (Eingegangen am 10. October 1904.)

Zur synthetischen Gewinnung von Chelidonsäure und Pyron dient der Acetondioxalester nach der schönen Untersuchung von L. Claisen¹⁾. Um das schwer zu beschaffende Pyron leichter zugänglich zu machen, haben wir uns mit dem Acetondioxalester beschäftigt und seine Darstellung erheblich vereinfacht und ergiebiger gestaltet. Claisen's Angaben über den Ester haben wir selbstverständlich in allen Punkten

¹⁾ Diese Berichte 24, 111 [1891].