

Erhöhung. — 0.578 g Subst.: 13.84 g absol. Alkohol, 0.92° Erhöhung. — 1.048 g Subst.: 20.76 g absol. 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.

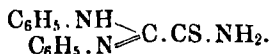
Versuche mit dieser Säure werden fortgesetzt.

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 $C_6H_5.NH.CS.C:$ kennen wir nur zwei, das von Wallach¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxanilidchlorid hergestellte, aber nicht näher untersuchte Dithiooxanilid, $C_6H_5.NH.CS.CS.NH.C_6H_5$, und eine Verbindung, welche Sandmeyer²⁾ gelegentlich seiner Indigosynthese erhalten hat und die er nur beiläufig erwähnt, das Thiooxanilsäurethioamid (Phenylrubeanwasserstoff), $C_6H_5.NH.CS.CS.NH_2$. 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 farbgebende 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 diene 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. 113975; 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- bezw. Verdünnungs-Mittel erhitzte. Lassen die bei dieser Art der Ausführung der Reaction erzielten Ausbeuten 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 Xylol 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 Xylols 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 bezw. durch weitere Umsetzungen dargestellten Verbindungen leiten sich grösstentheils von der bisher unbekannten Thiooxanilsäure ab. Es sind die folgenden:

Thiooxanilsäure, $C_6H_5.NH.CS.COOH$;

Thiooxanilsäureäthylester, $C_6H_5.NH.CS.COOC_2H_5$;

Thiooxanilsäurenitril, $C_6H_5.NH.CS.CN$;

Thiooxanilsäureamid, $C_6H_5.NH.CS.CO.NH_2$;

Thiooxanilsäurethioamid (Phenylrubeanwasserstoff),

$C_6H_5.NH.CS.CS.NH_2$;

Thiooxanilsäureanilid (Thiooxanilid), $C_6H_5.NH.CS.CO.NH.C_6H_5$;

Thiooxanilsäure-anilidsulfosäure, $C_6H_5.NH.CS.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$;

Thiooxanilsäurethioanilid (Dithiooxanilid, Diphenylrubeanwasserstoff), $C_6H_5.NH.CS.CS.NH.C_6H_5$.

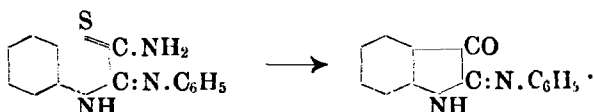
¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 11, 339 [1878]; vgl. auch Bernthsen, diese Berichte 11, 503 [1878]. — Jacobson, diese Berichte 19, 1071 [1886]; 20, 1897 [1887]; 21, 2627 [1888]. — Jacobson und Ney, diese Berichte 22, 906 [1889].

An diese Verbindungen reiht sich dann noch das Oxanilsäurethioamid, $C_6H_5.NH.CO.CS.NH_2$, an, und endlich wurde der bereits bekannte Thiooxaminsäureester¹⁾, $NH_2.CS.COOC_2H_5$, gleichfalls durch Erhitzen der entsprechenden Sauerstoffverbindung, des Oxamäthans, mit Phosphorpentasulfid hergestellt.

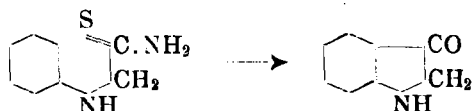
Das wesentlichste Interesse bot die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf einige der oben aufgeführten Verbindungen. Man konnte hoffen, dass diejenigen Körper, welche die Atomgruppierung:



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



Diese Erwartung ging nur zum Theil in Erfüllung. Allerdings konnte aus den Erhitzungsproducten sowohl des Oxanilsäurethioamids, als auch des Thiooxanilids 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 Anilidthioacetamid, $C_6H_5.NH.CH_2.CS.NH_2$, nachgewiesen, welches beim Erhitzen mit Schwefelsäure nicht in Indoxyl gemäss den Symbolen:



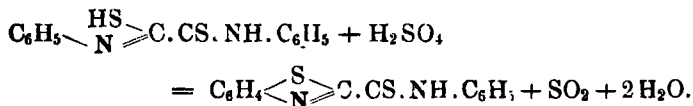
übergeführt werden konnte.

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

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

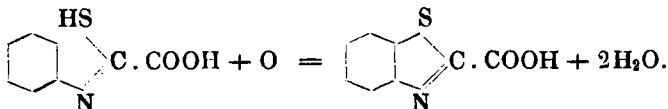
²⁾ Paradies, diese Berichte 36, 4303 [1903].

Benzthiazolcarbonsäure bzw. in dessen Sulfosäure verwandelt wird:



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

Die Umwandlung dieser letztgenannten 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 oxydirt. Die besten Erfolge wurden dabei mit der Thiooxanilsäure erzielt, welche durch Ferricyankalium fast quantitativ in Benzthiazolcarbonsäure übergeführt wird:



Experimenteller Theil.

1. Darstellung und Eigenschaften der geschwefelten Oxalsäurederivate.

Als Ausgangsmaterialien dienen die folgenden Körper:

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

Mit Ausnahme der Oxanilsäure konnten diese sämmtlich 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 aufgeführten 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.

*Thiooxanilsäure, $C_6H_5.NH.CS.COOH$, und
Thiooxanilsäure-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 Zersetzungsproducte, 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 Thiooxanilsäureäthylesters. 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 tiefroth 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 grösstentheils aus Thiooxanilsäureester. Sein Gewicht beträgt 51.5 g.

Da der so gewonnene Ester sich nicht leicht reinigen liess, wurde er direct in die Säure übergeführt. In diesem Falle erübrigt 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 Thiooxanilsäure gestaltet sich demgemäss folgendermaassen:

51.5 g roher Thiooxanilsäureester werden in 10-procentiger 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 Thiooxanilsäure enthält. Da die Thiooxanilsäure 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 Thiooxanilsäure aus Wasser umkrystallisirt 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 Füllen 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 krystallisirt 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: $C_8H_5.N:C \begin{smallmatrix} SNa \\ \diagdown \\ COONa \end{smallmatrix}$.

0.2068 g Sbst.: 0.4 g CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.2129 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 752 mm). — 0.2694 g Sbst.: 0.3416 g BaSO₄.

C₈H₇NO₂S. 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 Thiooxanilsäure 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-procentigem Alkohol gelöst, zu der kalten Lösung 200 g 10-procentige Natronlauge zugesetzt und der sofort entstehende dicke Brei gut durchgerührt; darauf saugt man ab, wäscht mit Alkohol nach, bis dieser fast farblos abläuft, trocknet das Salz auf porösem Thon und krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol um.

Das Natriumsalz krystallisirt in hellgelben, glänzenden Blättchen.

0.4359 g Subst. (im Xylolbade getrocknet): 0.1504 g Na_2SO_4 .

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 krystallisirt.

Das Anilinsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{COOH}$, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, entsteht beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit der berechneten Menge Anilin. Man wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus Wasser um, wodurch man das Salz in hellgelben, langen, haarfeinen Nadelchen erhält, die bei 155° unter heftigem Aufschäumen schmelzen.

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

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. 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 krystallisirt der so gefällte Körper in schönen, glänzenden, breiten, hellgelben Nadeln vom Schmp. 138° .

Diese Eigenschaften lassen das Vorliegen von Thioformanilid erkennen.

0.2009 g Subst.: 0.4514 g CO_2 , 0.0958 g H_2O . — 0.1223 g Subst.: 11.6 ccm N (19° , 752.5 mm).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NS}$. 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 umkrystallisirt. Man erhält lange farblose Nadeln vom Schmp. $138-139^{(1)}$, welche als Diphenylformamidin identificirt werden konnten.

0.1709 g Subst.: 0.4963 g CO_2 , 0.0999 g H_2O . — 0.1501 g Subst.: 19.3 ccm N (18° , 752 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$. 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 Thiooxanilsäure 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 Thiooxanilsäure erst oberhalb 100° energisch angegriffen, wobei starke Schwefligsäure-Entwicklung 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 Thiooxanilsäureester schwer zu reinigen war. Ein Versuch, diese Verbindung durch Esterificiren der Thiooxanilsäure 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 Thiooxanilsäure 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 Sb.: 0.4681 g CO₂, 0.1124 g H₂O. — 0.2554 g Sb.: 0.5319 g CO₂, 0.1318 g H₂O. — 0.207 g Sb.: 13.2 cem 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-procentiger Natronlauge langsam zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus der Säuren reine Thiooxanilsäure fällen.

Oranilsäure-thioamid, C₆H₅.NH.CO.CS.NH₂, und *Thiooxanilsäure-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-procentigen, 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 Mutterlange 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 Phosphorpentasulfid 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 Phosphorpentasulfid 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, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$, und das Thiooxanilsäurethioamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$.

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

Darstellung von Oxanilsäurethioamid und Thiooxanilsäurethioamid. 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 Phosphorpentasulfid 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 krystallisirt das Oxanilsäurethioamid fast vollständig in derben, braungelben Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt 23 g, entsprechend 42 pCt. des angewandten Phenylloxamids.

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

Das Oxanilsäurethioamid wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Da hierbei nicht unbeträchtliche Antheile in der Mutterlange verbleiben, dampft man diese ein, verreibt den Rückstand mit Alkohol und etwas Natronlauge, 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.

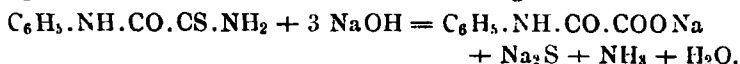
Das Oxanilsäurethioamid löst sich in der Hitze ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, sehr leicht in Aceton und Eisessig, kaum in Benzin, Ligroin und Wasser. Beim Verreiben mit 10-procentiger Natronlauge geht es mit schwach gelblicher Farbe in Lösung. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, 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 (16°, 753.5 mm). — 0.2472 g Sbst.: 0.3257 g BaSO₄.

C₆H₅N₂OS. 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 ergibt sich daraus, dass sie beim Erhitzen mit Natronlauge unter Ammoniakabspaltung und Bildung von Schwefelnatrium in Oxanilsäure übergeht:



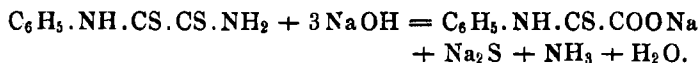
Das Thiooxanilsäurethioamid (Phenylrubeanwasserstoff) reinigt man, falls der durch Kohlensäure entstandene Niederschlag noch stark bräunlich gefärbt ist, durch nochmaliges Lösen in kalter, verdünnter Natronlauge und Fällen der filtrirten Lösung mit Kohlensäure. Anderenfalls krystallisirt man direct aus 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 krystallisirt 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, orangerrothen 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.

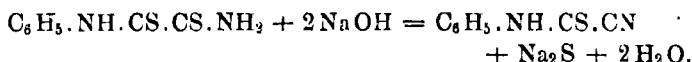
C₆H₅N₂S₂. Ber. C 48.91, H 4.12, N 14.30, S 32.67.

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 Thiooxanilsäure gefällt wird. Die Zersetzung verläuft also der Hauptsache 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 eintägigem Stehen das unveränderte Thioamid durch Kohlensäure aus und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, so entsteht eine der Thiooxanilsäure 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 Thiooxaminsäure. Die Natronlauge hat also hier Schwefelwasserstoff entziehend gewirkt.



Das Thiooxanilsäurethioamid 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 ber. 9.9 g) und 400 g Xylol 50 Minuten lang erhitzt wurden, lieferte 10 g unverändertes Ausgangsmaterial zurück; aus der Xylollösung konnten 17 g Dithioverbindung isolirt werden, was einer Ausbeute von ca. 50 pCt. des in Reaction getretenen Products entspricht.

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

Diese beiden Verbindungen entstehen neben einander in quantitativer Ausbeute, wenn man eine alkalische Lösung des Thiooxanilsäurethioamids 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 entschweifelte Amide als Nebenproducte. 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 Thiooxanilsäure: 5 g Thiooxanilsäurethioamid werden in 200 ccm 2 $\frac{1}{2}$ -procentiger 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 Thiooxanilid bzw. Dithiooxanilid und Ferricyankalium.

gelöst und zu dieser Lösung ein Gemisch von 84 g 20-procentiger Ferricyanalkaliumlösung und 25 g 10-procentiger 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-procentiger Natronlauge und leitet Kohlensäure in die Lösung. Der krystallinische, bräunlichgelbe 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 orangegelben Nadelchen auskrystallisirt. 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 orangegelben, 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°, 753 mm). — 0.2225 g Sbst.: 0.3232 g BaSO₄.

C₈H₆N₂S. 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, kühlt dann rasch ab und fällt das entstandene Amid durch Kohlensäure aus. Aus 6.5 g Nitril, die in 65 ccm 10-procentiger 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 krystallisirt 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.

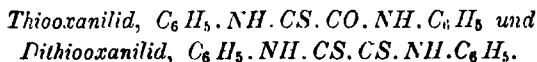
0.1707 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.1584 g Sbst.: 21.9 ccm N (18.5°, 751 mm). — 0.2238 g Sbst.: 0.2912 g BaSO₄.

C₈H₆N₂OS. Ber. C 53.27, H 4.48, N 15.58, S 17.79.

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

Das Thiooxanilsäureamid 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 Thiooxanilsäureamids durch Erhitzen des Thiooxanilsäureesters mit alkoholischem Ammoniak verlief resultatlos.



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 Xylol werden im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt, in die siedende Flüssigkeit, in welcher das Oxanilid nur zum Theil gelöst ist, 10 g feingepulvertes Phosphorpentasulfid 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 Xylol gewaschen und das gesammte Filtrat mit Wasserdampf bis zur völligen Entfernung des Xylols behandelt. Das gelblich gefärbte Xylol 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-procentiger 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 Füllen mit Kohlensäure erhält man alsdann reines Dithiooxanilid, während das bei der wiederholten Behandlung mit Natronlauge ungelöst Gebliebene aus Thiooxanilid besteht. Der Rückstand von der ersten Natronlauge-Behandlung wird nun mit 400 ccm Alkohol übergossen und mit 10-procentiger 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 Thiooxanilid, dem noch geringe Mengen Dithioverbindung beigemischt sind. Man trennt diese in der oben angegebenen Weise durch Behandeln mit sehr wenig stark verdünnter Natronlauge und Füllen der Lösung mit Kohlensäure von der Monothioverbindung ab. Die beiden Substanzen reinigt man durch Umkrystallisiren aus Eisessig und erhält so unter Benutzung der Mutterlaugen 18 g Thiooxanilid und 24 g Dithiooxanilid, entsprechend einer Gesamtausbeute von 73 pCt. der Theorie.

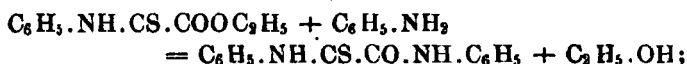
Thiooxanilid krystallisirt aus Eisessig in langen, derben, glanzlosen, rein gelben Nadeln vom Schmp. 144—145°. Es löst sich leicht in heissem Eisessig, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol und Aether, sehr wenig in heissem Wasser. In verdünnter Natronlauge löst es sich nur sehr 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.

0.2435 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.

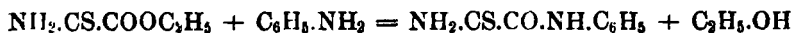
Für sich allein kann das Thiooxanilid in guter Ausbeute aus dem Thiooxanilsäureester und Anilin gewonnen werden:



man verfährt hierbei folgendermaassen:

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:



das Oxanilsäurethioamid zu gewinnen, wurde statt dessen auch nur Thiooxanilid erhalten.

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, dunkel-rote Lösung scheidet beim Erkalten eine geringe Menge unveränderten Oxaminsäureesters ab. Das Reactionsproduct krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Toluollösung in gelben Nadeln aus und zeigt die Eigen-

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

Wird der so gewonnene Thiooxaminsäureester 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 auskrystallisirte, mit Alkohol gewaschene Reactionsproduct bestand aus Thiooxanilid, doch entsprach seine Menge nur einer Ausbeute von 26 pCt. der Theorie. Die Hauptmenge des Thiooxaminsäureesters war, wie auch die Bildung des Schwefelammoniums erkennen liess, tiefgreifend zersetzt.

Das Dithiooxanilid 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 krystallisirend.

Das auf die oben geschilderte Weise hergestellte Dithiooxanilid krystallisirt 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 krystallisiren 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 Dithiooxanilid in Natriumäthylatlösung auflöst und Aether zusetzt. Es fällt dann ein farbloses, sehr hygroskopisches Natriumsalz aus, das sich in Wasser fast farblos löst, aber unter der Einwirkung der Kohlensäure der Luft sehr bald die freie Verbindung in orangerrothen Kryställchen 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.

C₁₄H₁₂N₂S₂. Ber. C 61.69, H 4.45, N 10.31, S 23.55.

Gef. » 61.68, » 5.00, » 10.75, » 23.52.

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

50 g Thiooxanilid werden im Oelbade am Rückflusskühler in 500 g Xylol 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 Thiooxanilide aus dem Oxanilid angegeben ist. Man erhält neben 8 g unverändertem Thiooxanilid 35 g Dithiooxanilid, was, auf die in Reaction getretene Monothioverbindung berechnet, einer Ausbeute von 78 pCt. der Theorie entspricht.

Thiooxanilid-sulfosäure, $C_6H_5.NH.CS.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$.

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

20 g Thiooxanilid 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 braunen, 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 constatirt, 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 umkrystallisirt. Ausbeute 12.4 g = 44 pCt. der Theorie. Die mit Kohlensäure behandelte Lösung giebt 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 krystallisirt aus Wasser in prächtig glänzenden, hellgelben Blättchen. Es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, leicht dagegen in Natronlauge, wobei sich vermuthlich ein Dinatriumsalz der Form



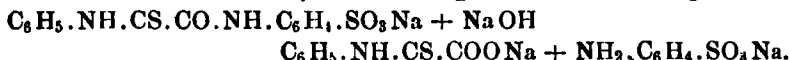
bildet.

0.4111 g Subst. (im Xylolbade getrocknet): 0.0787 g Na_2SO_4 . — 0.235 g Subst.: 0.2989 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{11}N_2S_2O_4Na$. Ber. Na 6.43, S 17.89.

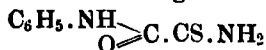
Gef. » 6.21, » 17.46.

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



2. Versuche zur Darstellung von Isatin aus Thiooxanilsäureamid bzw. Thiooxanilid.

Nach den Erfahrungen, welche Sandmeyer (l. 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 lassen, da der Bau der beiden genannten Körper ein vollkommen analoger ist:

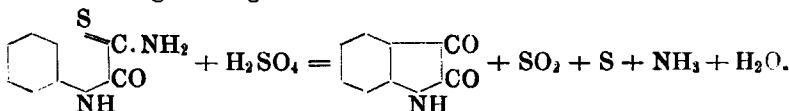


Oxanilsäurethioamid



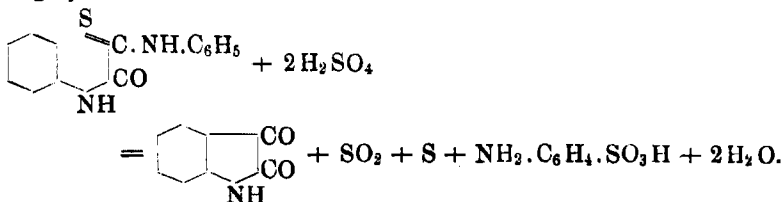
Diphenyloxalamidinthioamid.

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

Das dem Thioamid der Oxanilsäure analog zusammengesetzte Thiooxanilid 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 $\frac{1}{4}$ der theoretischen entspricht.

20 g Thiooxanilid werden in 100 g concentrirter, auf 95° erhitzter Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Versetzen mit Wasser kein Thiooxanilid 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 grösstentheils 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 verhältnissmässig 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 umkrystallisirt. Sie zeigt alle Eigenschaften der Sulfanilsäure. Die vom Krystallwasser 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).

C₈H₇NSO₃. Ber. C 41.57, H 4.03, N 8.11.

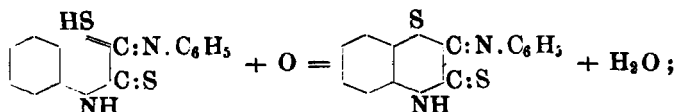
Gef. » 41.38, » 4.31, » 8.13.

3. Bildung von Benzthiazolderivaten aus Thiooxanilsäurethioamid und Dithiooxanilid durch Schwefelsäure.

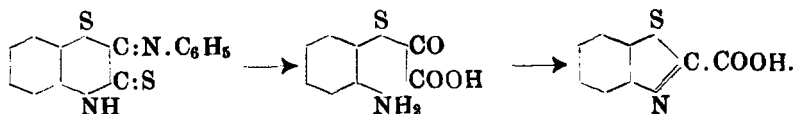
Während das Monothiooxanilid, wie wir gesehen haben, von kalter, concentrirter Schwefelsäure hauptsächlich in seine Sulfosäure verwandelt, bei höherer Temperatur dagegen unter theilweiser Zersetzung in Isatin übergeführt wird, wandelt sich das Dithiooxanilid unter der Einwirkung der Schwefelsäure in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Thioanilid der Benzthiazolcarbonsäure um, während die Schwefelsäure gleichzeitig zu schwefliger Säure reducirt 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 sulfrte Verbindung allein zu erhalten, da die Sulfurung schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch erfolgt.

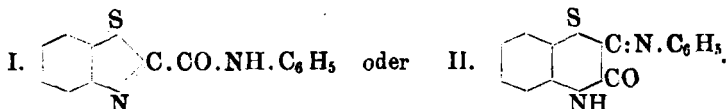
Es erschien nicht ausgeschlossen, dass der Process auch in anderer Weise verlaufen könnte, welche durch die folgende Gleichung veranschaulicht wird:



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 Formeln:



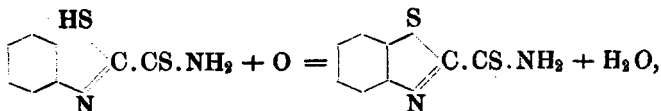
Dass diese Auffassung unzutreffend ist, konnte aber auf folgende Weise bewiesen werden. Der aus dem Dithiooxanilid entstehende, um zwei Wasserstoffatome ärmere Körper wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung glatt in der Weise oxydirt, dass das ausserhalb des Ringes stehende Schwefelatom als Schwefelsäure 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 Thiooxanilsäurethioamid oxydirt, 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, $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Darstellung. a) Mit concentrirter Schwefelsäure: 20 g Dithiooxanilid 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 Dithiooxanilid 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 Dithiooxanilid. Die Aufarbeitung geschieht wie oben angegeben, doch ist es nothwendig, das durch Kohlensäure gefällte Product nochmals mit sehr verdünnter, kalter Natronlauge durchzuschütteln, um das darin enthaltene Dithiooxanilid zu lösen. Ausbeute 10 g = 50 pCt. der Theorie.

Zur Reinigung wird das mit Kohlensäure ausgefällte Benzthiazolcarbonsäurethioanilid aus Eisessig, eventuell unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt, 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 Ligroïn 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, wäscht den Niederschlag mit Alkohol und Aether und krystallisirt schliesslich aus Wasser um. Ausbeute an nicht umkrystallisiertem 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 krystallisirt aus Wasser in prächtig bronceglänzenden Blättchen, die sich beim Filtriren zu glänzenden 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 benzolthiazolcarbonsaures 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.

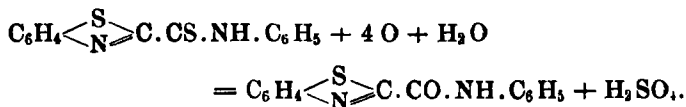
Gef. » 6.14, » 26.09.

Die Lösung des Natriumsalzes giebt 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 Färbvermögen ist nur sehr gering, was sich wohl durch das Fehlen eigentlicher auxochromer Gruppen erklärt.

Benzthiazolcarbonsäure-anilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{--}\langle\text{S}\rangle\text{N--C.CO.NH.C}_6\text{H}_5$.

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-procentiger Kaliumpermanganatlösung oxydirt. 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 Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirt 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 Subst.: 0.4451 g CO_2 , 0.0676 g H_2O . — 0.1145 g Subst.: 11.5 ccm N (18°, 746 mm). — 0.2197 g Subst.: 0.2044 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$. 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 Umkrystallisiren 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,

Diese Verbindung entsteht in ganz analoger Weise wie der nicht sulfirte Körper. Da sie aber im Gegensatz zu diesem äusserst leicht in Benzthiazolcarbonsäure 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 oxydirt, wobei geringe Erwärmung auftritt. Die vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt 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 .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Na}$. Ber. S 17.99, Na 6.47.

Gef. » 17.34, » 7.08.

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

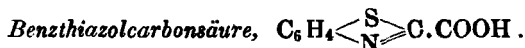
4. Ueberführung der geschwefelten Anilide der Oxalsäure in Benzthiazolabkömmlinge durch Ferricyankalium.

Das Dithiooxanilid, welches durch Schwefelsäure so ausserordentlich leicht und glatt in Abkömmlinge des Benzthiazols übergeht, konnte durch Oxydation mit Ferricyankalium nicht in das Thioanilid der Benzthiazolcarbonsäure 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 Thiooxanilsäurethioamid, welches dadurch z. Th. in das Amid, z. Th. in das zugehörige Nitril 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 Benzthiazolcarbonsäure.

Die Untersuchung der Einwirkung alkalischen Ferricyankaliums auf den Thiooxanilsäureester 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 thiooxanilsaures Natrium werden in 480 g 5-procentiger Natronlauge gelöst und unter Umschwenken 900 g einer 20-procentigen Ferricyankaliumlösung langsam zufließen 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 umkrystallisirte 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 umkrystallisirt, 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 Zersetzlichkeit nicht aus höher siedenden Lösungsmitteln umkrystallisiren. 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 krystallisirt. Das Kaliumsalz, welches schon Hofmann in Händen hatte, löst sich bedeutend leichter in Wasser. Das Baryumsalz krystallisirt 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 salzsauren Salzes ausgefällt. Durch Wasser wird das Salz unter Rückbildung der freien Säure zerlegt. Auch beim Trocknen verliert es bereits Salzsäure.

Der Aethyl ester, $C_6H_5\langle\begin{smallmatrix} S \\ N \end{smallmatrix}\rangle C.COOC_2H_5$, wurde aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Jodäthyl und Alkohol in einer Druckflasche auf 100° dargestellt. Aus verdünntem Alkohol oder Ligroin krystallisirt 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, $C_6H_5\langle\begin{smallmatrix} S \\ N \end{smallmatrix}\rangle C.CO.NH_2$, erhält man leicht aus dem Ester durch Digestion mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak in einer Druckflasche bei 100°. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit krystallisirt das Amid in farblosen, harten, rhombischen Prismen aus. Daneben findet sich eine geringe Menge glänzender, weicher Kryställchen, 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 umkrystallisirt; 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.

0.3203 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.: 0.2914 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 Thiooxanilsäureamid 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 Kryställchen

aus der Lösung aus, daneben aber entsteht auch etwas Phenylloxamid. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren 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 Ammoniakentwicklung 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 Thiooxanilid durch Oxydation mit Ferricyankalium darstellen. Auch hier ist ein beträchtlicher Ueberschuss an dem Oxydationsmittel erforderlich.

5 g Thiooxanilid werden unter gelindem Erwärmen in 150 ccm 5-procentiger Natronlauge gelöst und in die Lösung 150 g 20-procentiger 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 Thiooxanilids in Lösung bleiben. Die Ausbeute beträgt etwa 2 g, entsprechend 40 pCt. der Theorie. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Anilid konnte mit dem auf anderen Wegen gewonnenen identificirt werden. Beim Kochen mit Natronlauge zerfiel es glatt in Anilin und Benzthiazolcarbonsäure.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden unter der unermüdlichen und geschickten Beihülfe 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].