

äthylsiliciumdichlorid vom Sdp. 128—130° zusammengebracht. Das in gleicher Weise wie bei der vorigen Synthese behandelte Reaktionsprodukt enthielt 6.4 g einer in konzentrierter Schwefelsäure unlöslichen, siliciumhaltigen Flüssigkeit, deren zwischen 184—194° siedende Hauptfraktion nur 2 g betrug. Ihre Analyse ergab:

0.1577 g Sbst.: 0.4177 g CO₂, 0.1868 g H₂O.

C₉H₂₀Si. Ber. C 69.06, H 12.89.

Gef. » 71.20, » 13.16.

Trotz der ziemlich großen Abweichung von den theoretischen Zahlen kann man vermuten, daß das Diäthyl-cyclopentamethylen-silican den Hauptbestandteil dieser Fraktion bildet. Um es in reinem Zustande zu gewinnen, ist es ohne Zweckmäßiger, die Chloratome des (CH₃)₂SiCl₂ durch Äthylgruppen zu ersetzen.

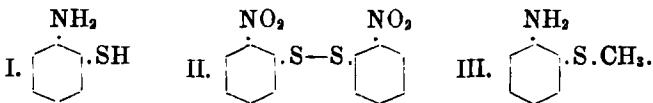
Experimentalfältet bei Stockholm, Juni 1915.

153. Th. Zincke und G. Siebert: Über 1.2-Amino-phenylmercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

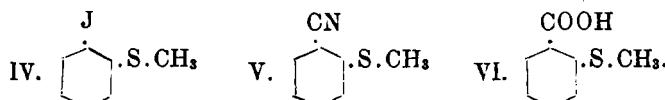
(Eingegangen am 1. Juli 1915.)

Das 1.2-Amino-phenylmercaptan (I.) ist schon seit längerer Zeit bekannt und nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden, so namentlich von A. W. Hofmann¹⁾ in Bezug auf die Überführung in Benzthiazole. Hofmann hat das 1.2-Amino-phenylmercaptan auch zuerst im reinen Zustande erhalten; er stellte es aus den Benzthiazol-Derivaten, welche sich beim Zusammenschmelzen von Phenyl-benzamid und Acetanilid mit Schwefel bilden, durch Schmelzen mit Alkali dar. Leicht läßt es sich nach unseren Versuchen auch aus dem *o*,*o'*-Dinitro-diphenyldisulfid (II.) darstellen. Man reduziert die Nitroverbindung in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure und führt das entstandene Mercaptan, welches sich schwer abscheiden läßt, mit Eisenchlorid in das Di-amino-disulfid über. Dieses scheidet sich als schwer lösliches salzaures Salz ab; es kann leicht abgesaugt und durch Natriumsulfid in das Mercaptan (I.) übergeführt werden.



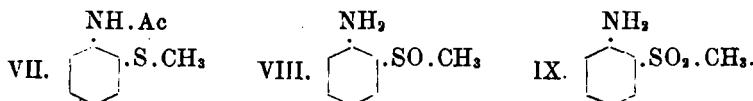
¹⁾ B. 12, 2359 [1879]; 13, 8 und 1230 [1880]; 20, 1778 und 2251 [1887].

Das Mercaptan selbst haben wir nicht weiter berücksichtigt, unsere Versuche beziehen sich hauptsächlich auf den Methyläther, auf das 1.2-Aminophenyl-methyl-sulfid (III.), welches auch von Hofmann¹⁾ erwähnt wird, aber nicht näher untersucht wurde. Das Aminomethylsulfid (III.) lässt sich leicht diazotieren und nach bekannten Methoden in das Jodderivat (IV.), in das Cyanlderivat (V.) und weiter in die 1.2-Sulfmethyl-benzoesäure (VI.) überführen, identisch mit der von Friedländer²⁾ auf anderem Wege dargestellten Verbindung.

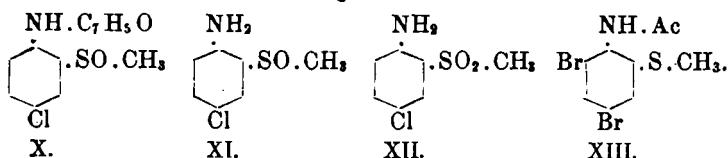


Auch in das entsprechende Phenol- und Mercaptan-Derivat kann man nach vorläufigen Versuchen das Diazoniumsalz umwandeln; beide Verbindungen sollen später beschrieben werden.

Weiter haben wir das 1.2-Aminophenyl-methyl-sulfid in die Formyl-, Acetyl- und Benzoylverbindung (VII. $\text{Ac} = \text{CHO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$) übergeführt, die Acetylverbindung dann oxydiert, die erhaltenen Produkte verseift und so das Sulfoxid und das Sulfon (VIII. und IX.) dieser Reihe dargestellt.



Wird das [Benzoylamino-phenyl]-methyl-sulfid in Eisessiglösung mit Chlor behandelt, so entsteht ein gechlortes Benzoylsulfoxid³⁾, dem Formel X zukommen dürfte; als Zwischenprodukt bildet sich wahrscheinlich ein leicht zersetzliches, nicht isolierbares Perchlorid. Durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd ässt sich aus dem Sulfoxid (X.) das entsprechende Sulfon erhalten, welches auch durch Chlorieren des [Benzoylamino-phenyl]-methyl-sulfons dargestellt werden kann. Die gechlorten Benzoylderivate lassen sich verseifen und in die Verbindungen XI. und XII. überführen.

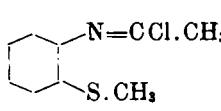
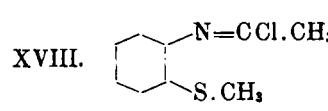
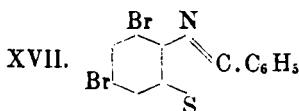
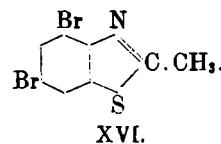
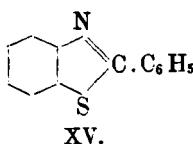
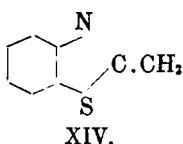


¹⁾ B. 20, 1793 [1887]. ²⁾ A. 351, 401 [1907].

³⁾ Ein gleiches Verhalten zeigt die Acetylverbindung, doch entstehen hier in beträchtlicher Menge schmierige Nebenprodukte.

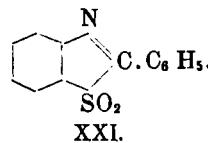
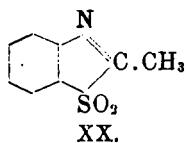
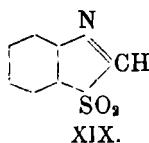
Die Einwirkung von Brom auf die beiden Acylverbindungen führt dagegen keine Oxydation herbei; in Eisessiglösung entsteht ein Dibromsubstitutionsprodukt (Formel XIII), in Chloroformlösung ein Perbromid, das wenig beständig ist und rasch in das Dibromderivat übergeht.

In sehr eigenartiger Weise wirkt Phosphoroxychlorid auf die Acylderivate des 1.2-Aminophenyl-methyl-sulfids ein; unter Abspaltung der Methylgruppe entstehen Benzthiazol-Derivate. Die Acetylverbindung liefert Methyl-benzthiazol (XIV.), die Benzooylverbindung Phenyl-benzthiazol (XV.), und aus den beiden Dibromderivaten bilden sich die entsprechenden Dibrom-benzthiazole (XVI. und XVII.).



Als Zwischenprodukte entstehen bei diesen Umwandlungen wahrscheinlich Imidchloride (Formel XVIII), welche unter Abspaltung von Chlormethyl in Benzthiazole übergehen. Zur Beobachtung sind derartige Chloride aber nicht gekommen.

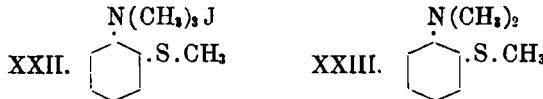
Auch die Acylderivate des 1.2-Aminophenyl-methyl-sulfoxyds und Sulfons reagieren, wenn auch weniger glatt, mit Phosphoroxychlorid. Die Acylsulfoxide unterliegen hierbei einer Reduktion, das Acetyl derivat hat lediglich Methyl-benzthiazol (XIV.) geliefert. Aus den Acylsulfonen haben sich dagegen Verbindungen gewinnen lassen, welche augenscheinlich noch die Sulfurylgruppe SO₂ enthalten. Wir haben drei derartige Verbindungen dargestellt, denen wir die Formeln XIX., XX. und XXI. geben, näher untersucht sind sie aber noch nicht.



Verbindungen, welche die Sulfurylgruppe in einem Sechsring enthalten und die als Derivate des Benzthiazins aufgefaßt werden

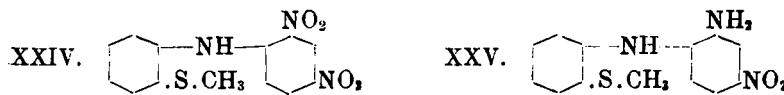
können, sind vor kurzem von Claaß¹⁾) dargestellt und als Sulfazone beschrieben worden. Entsprechend bezeichnen wir die oben formulierten Verbindungen vorläufig als Sulfazole.

Gegen Jodmethyl verhält sich das *o*-Aminophenyl-methylsulfid wie die isomere *para*-Verbindung, es entsteht ein quaternäres Ammoniumsalz (XXII.); ein Sulfoniumjodid hat nicht erhalten werden können.



Das Ammoniumjodid addiert leicht ein bzw. zwei Mol. Jod, beim Erhitzen spaltet es Jodmethyl ab und geht in das Dimethyl-derivat (XXIII.) über.

Mit Dinitro-chlor-benzol reagiert das *o*-Amino-methylsulfid ähnlich wie Anilin; es entsteht ein Dinitro-diphenylamin-Derivat (XXIV.); durch Halb-reduktion kann es in ein Nitro-amino-Derivat (XXV.) übergeführt werden, welches mit salpetriger Säure ein Azimidoderivat gibt.



Auch gegen Chinone verhält sich das *o*-Aminosulfid wie Anilin; näher untersucht sind alle diese Verbindungen noch nicht, sie entsprechen jedenfalls den in der *para*-Reihe dargestellten²⁾.

Experimenteller Teil.

1.2-Aminophenyl-methyl-sulfid (Formel III).

Aus dem 1.2-Nitrophenyl-methyl-sulfid durch Reduktion mit Zinkstaub dargestellt.

20 g Nitrophenylmethylsulfid³⁾ und 40 g Zinkstaub werden mit 100 ccm Wasser auf dem Wasserbad erhitzt und dann unter gutem Umschütteln 140 ccm rohe Salzsäure zugesetzt, anfangs nur langsam und tropfenweise, später in größeren Mengen. Man erhitzt dann unter zeitweiligem Zusatz von etwas Zinkstaub noch so lange auf dem stark kochenden Wasserbad, bis die Lösung klar und durchsichtig geworden ist, übersättigt stark mit konzen-

¹⁾ B. 45, 745 [1912].

²⁾ B. 43, 3443 [1910].

³⁾ Brand, B. 42, 3463 [1909]. Die Reduktion des *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfids haben wir nach der Vorschrift von Claaß (B. 45, 2424 [1912]) in alkalischer Lösung mit Traubenzucker ausgeführt.

trierter Natronlauge und treibt die Aminoverbindung durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf über. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert und das rückständige Öl im luftverdünnten Raum fraktioniert.

Das 1,2-Aminophenyl-methyl-sulfid bildet ein stark lichtbrechendes Öl von schwachem, dem Naphthalin ähnlichen Geruch; unter 15 mm Druck siedet es bei 133—134°. Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig lösen es leicht. In reinem Zustand hälf es sich, auch im Licht, längere Zeit unverändert.

0.1687 g Sbst.: 0.2825 g BaSO₄.

C₇H₉NS. Ber. S 23.04. Gef. S 22.99.

Im Verhalten gleicht das *o*-Aminophenyl-methyl-sulfid der früher beschriebenen *para*-Verbindung¹⁾, gibt aber bei der Oxydation mit Eisenchlorid keinen Farbstoff, es tritt nur eine schmutzig braune Färbung ein; leicht lässt es sich diazotieren und so in andere Verbindungen überführen.

Das salzsäure Salz, in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure dargestellt, bildet lange, seidenglänzende Nadeln; in Wasser und in Methylalkohol ist es leicht löslich.

0.1260 g Sbst.: 0.1687 g BaSO₄, 0.1039 g AgCl.

C₇H₁₀NSCl. Ber. S 18.22, Cl 20.15.

Gef. » 18.39, » 20.39.

Formylverbindung. Durch Kochen mit 95-prozentiger Ameisensäure dargestellt und durch Lösen in Benzol und Überschichten der Lösung mit Benzin umkrystallisiert. Farblose, glänzende Prismen, bei 53—54° schmelzend, leicht löslich in Alkohol und in Benzol, schwer in Benzin.

0.1132 g Sbst.: 0.1592 g BaSO₄.

C₉H₉ONS. Ber. S 19.18. Gef. S 19.32.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße, in Alkohol und in Eisessig leicht lösliche Blättchen vom Schmp. 102—103°.

0.0943 g Sbst.: 0.1221 g BaSO₄.

C₉H₁₁ONS. Ber. S 17.69. Gef. S 17.78.

Benzoylverbindung. In alkalischer Suspension mit Benzoylchlorid dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Glänzende, lange, weiße Spieße vom Schmp. 96°. Ziemlich löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.1543 g Sbst.: 0.1489 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃ONS. Ber. S 13.19. Gef. S 13.26.

Einwirkung von Dinitro-chlor-benzol. Verbindung C₁₃H₁₁O₄N₃S (Formel XXIV). Man kocht molekulare Mengen von *o*-Aminophenyl-methyl-sulfid, Dinitrochlorbenzol und Kaliumacetat in

¹⁾ Zincke und Jörg, B. 42, 3368 [1909].

alkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflußkühler und krystallisiert das ausgeschiedene Produkt nach dem Auswaschen mit Wasser aus Eisessig um. Dunkelorangerote Nadeln vom Schmp. 158—160°, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und in Eisessig, namentlich in der Wärme.

0.1205 g Sbst.: 0.0950 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁O₄N₂S. Ber. S 10.51. Gef. S 10.83.

Durch Kochen mit Natriumsulfid in alkoholischer Lösung lässt sich die in *ortho*-Stellung befindliche Nitrogruppe leicht reduzieren. Die entstehende Aminoverbindung (Formel XXV) krystallisiert aus Alkohol in dunkelgranatroten Kräckelchen vom Schmp. 137°, salpetrige Säure führt sie in ein Azimidoderivat über. Näher untersucht sind diese Verbindungen noch nicht.

1.2-Jodphenyl-methyl-sulfid (Formel IV).

Aus der Aminoverbindung durch Diazotieren und Behandeln mit Jodkalium in bekannter Weise dargestellt. Zur Reinigung wird die Jodverbindung mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und schließlich im luftverdünnten Raum destilliert.

Hellgelbes, schweres Öl von schwachem, eigenartigem Geruch, unter 20 mm bei 173° siedend, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0.8246 g Sbst.: 0.3034 g AgJ.

C₇H₇SJ. Ber. J 50.75. Gef. J 50.52.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. Überführung in das Sulfon. Man löst die Jodverbindung in 20 Tln. Eisessig, setzt überschüssiges Perhydrol zu und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbad. Dann wird der Eisessig abgedunstet, der Rückstand abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Weisse Nadeln vom Schmp. 106—107°, in Eisessig leicht löslich, weniger in Alkohol.

0.1497 g Sbst.: 0.1234 g AgJ, 0.1248 g BaSO₄.

C₇H₇O₂SJ. Ber. J 45.01, S 11.37.

Gef. • 44.76, » 11.45.

1.2-Sulfmethyl-benzonitril (Formel V).

Man löst 8 g Aminophenyl-methyl-sulfid in 120 ccm Wasser und 15 ccm konzentrierter Salzsäure, diazotiert unter guter Kühlung mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser und lässt die Diazoflüssigkeit langsam in eine auf 60—70° erwärmte Lösung von Kaliumkupferscyanür (16 g Kupfervitriol, 18 g Cyankalium, 400 ccm Wasser) eindießen. Zur Beendigung der Reaktion wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, das Nitril dann mit Dampf übergetrieben und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Feine verfilzte, schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 40—41°, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser fast unlöslich.

0.2002 g Sbst.: 0.3111 g BaSO₄.

C₈H₇NS. Ber. S 21.49. Gef. S 21.35.

1.2-Sulfmethyl-benzoësäure (Formel VI).

3 g Nitril werden mit 20 ccm Alkohol und 10 ccm Kalilauge (30-proz.) so lange am Rückflußkübler erhitzt, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt. Man verdunstet dann den Alkohol, verdünnt mit Wasser, fällt mit Salzsäure aus und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Farblose, bei 169° schmelzende Nadelchen, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und in heißem Wasser.

0.2086 g Sbst.: 0.2893 g BaSO₄.

C₈H₈O₂S. Ber. S 19.07. Gef. S 19.04.

Die Säure ist identisch mit dem von Friedländer dargestellten S-Methyläther der Thiosalicylsäure; Friedländer gibt den Schmelzpunkt etwas niedriger, zu 164° an.

1.2-Aminophenyl-methyl-sulfoxid (Formel VIII).

Aus der Acetylverbindung durch Verseifen mit alkoholischem Kali als stark lichtbrechendes Öl erhalten, das nicht fest geworden ist.

Das salzaure Salz krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadelchen, welche bei 167° unter tiefer Blaufärbung schmelzen.

0.1735 g Sbst.: 0.1295 g AgCl. — 0.2163 g Sbst.: 0.2630 g BaSO₄.

C₇H₁₀OSNCl. Ber. S 16.71, Cl 18.47.

Gef. » 16.69, » 18.45.

Acetylverbindung. Man löst 5 g Acetylaminophenyl-methyl-sulfid in 12 ccm Eisessig, setzt unter Abkühlen 4 ccm Perhydrol (30-proz.) zu, läßt 12 Stunden stehen und dunstet bei gewöhnlicher Temperatur ab. Der ölige Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und einige Male mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform verdunstet und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert.

Weisse Krystallchen vom Schmp. 114—115°, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol.

0.2129 g Sbst.: 0.2506 g BaSO₄.

C₉H₁₁O₂SN. Ber. S 16.27. Gef. S 16.17.

1.2-Aminophenyl-methyl-sulfon (Formel IX).

Aus der Acetylverbindung durch Verseifen mit alkoholischer Salzsäure dargestellt. Man erwärmt 2 g Acetyl derivat mit 20 ccm Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure 1—2 Stunden am Rückflußkübler zum Sieden, verdunstet den Alkohol und zersetzt das ausgeschiedene salzaure Salz mit Na-

triumacetat. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird die Aminoverbindung gereinigt.

Farblose Blättchen vom Schmp. 65—66°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

0.1022 g Sbst.: 0.1883 g BaSO₄.

C₇H₉O₂NS. Ber. S 18.74. Gef. S 18.59.

Acetylverbindung. Man löst 2 g Acetylaminophenyl-methyl-sulfid in 10 ccm Eisessig, setzt Perhydrol (30-proz.) im Überschuß zu, erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbade und dunstet dann in gelinder Wärme ab. Die zurückbleibende Krystallmasse wird abgepreßt und aus Wasser umkristallisiert.

Weisse Krystallchen vom Schmp. 139—140°, in Alkohol und in Eisessig leicht löslich, viel schwerer in Wasser.

0.1462 g Sbst.: 0.1594 g BaSO₄.

C₉H₁₁O₂NS. Ber. S 15.04. Gef. S 14.97.

Benzoylverbindung. Wie die Acetylverbindung dargestellt und aus Methylalkohol umkristallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 118—119°.

0.1298 g Sbst.: 0.1084 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃O₃NS. Ber. S 11.65. Gef. S 11.74.

Einwirkung von Chlor auf 1.2-Acetyl- und 1.2-[Benzoylamino-phenyl]-methyl-sulfid.

Bei der Einwirkung von Chlor auf die Acetyl- und auf die Benzoylverbindung entstehen gechlorte Sulfoxide, die bei der Verseifung dasselbe Aminophenyl-methyl-sulfoxid (Formel XI) liefern, doch ist die Ausbeute bei der Acetylverbindung eine sehr geringe.

Das gechlorten Benzoylsulfoxid lässt sich leicht zum Sulfon oxydieren, die entstehende Verbindung ist identisch mit der durch Chlorieren des [Benzoylaminophenyl]-methyl-sulfons erhaltenen.

4-Chlor-1.2-aminophenyl-methyl-sulfoxid (Formel XI).

Aus der Benzoylverbindung durch Verseifen mit Alkali dargestellt. Man kocht 2 g des Benzoylderivates mit 20 ccm 2n-Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler, saugt nach dem Erkalten ab und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Glashelle, glänzende, quadratische Blättchen vom Schmp. 120—121°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, schwer löslich in Wasser.

0.1078 g Sbst.: 0.0805 g AgCl. — 0.1237 g Sbst.: 0.1516 g BaSO₄.

C₇H₈ONS Cl. Ber. Cl 18.70, S 16.91.

Gef. ▶ 18.46, • 16.84.

Benzoylverbindung (X.). Man löst 2 Tle. Benzoylaminophenyl-methyl-sulfid in 15 Tln. Eisessig, sättigt unter Kühlung mit Chlor und lässt 24 Stun-

den verschlossen stehen. Der Eisessig wird dann bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, der Rückstand mit wenig Methylalkohol angerührt, auf Ton abgepreßt und aus heißem Methylalkohol umkristallisiert.

Weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 138—139°, leicht löslich in Eisessig, weniger in Methyl- und Äthylalkohol.

0.0928 g Sbst.: 0.0448 g AgCl, 0.0742 g BaSO₄.

C₁₄H₁₀O₃NSCl. Ber. Cl 12.07, S 10.92.

Gef. » 11.93, » 10.98.

In Eisessiglösung mit Wasserstoffsuperoxyd erwärmt, geht das Benzoylsulfoxid in das entsprechende Benzoylsulfon über. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn das oben beschriebene [Benzoyl-amino-phenyl]-methyl-sulfon in Eisessiglösung mit Chlor behandelt wird.

Das [Chlor-benzoylamino-phenyl]-methyl-sulfon krystallisiert aus Methylalkohol in glänzenden, feinen Nadelchen vom Schmp. 159—160°; in Eisessig und in heißem Alkohol ist es leicht löslich, viel weniger in kaltem Alkohol.

0.1370 g Sbst.: 0.0639 g AgCl, 0.1055 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂O₃NSCl. Ber. Cl 11.45, S 10.36.

Gef. » 11.53, » 10.58.

Einwirkung von Brom auf 1.2-Acetyl- und 1.2-Benzoyl-aminophenyl-methyl-sulfid.

Brom wirkt in Eisessiglösung im Gegensatz zum Chlor nicht oxydierend, sondern nur substituierend ein; man erhält Dibrom-derivate. Die Bildung von Perbromiden tritt zurück; in Chloroformlösung lassen sich dagegen Perbromide erhalten, die aber sehr wenig beständig sind und nicht näher untersucht wurden.

[4.6-Dibrom-1-acetamino-phenyl-2]-methyl-sulfid
(Formel XIII).

Man löst das Acetyl-derivat in 5 Tln. Eisessig, setzt 5 Tle. Brom, gelöst in 5 Tln. Eisessig, zu, läßt einige Stunden stehen, dunstet das überschüssige Brom ab, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig um.

Weisse glänzende Nadeln vom Schmp. 162—163°, leicht löslich in warmem Eisessig, weniger in kaltem, mäßig löslich in Alkohol und in Benzol.

0.0842 g Sbst.: 0.0935 g AgBr, 0.0572 g BaSO₄.

C₉H₉O₃NSBr₂. Ber. Br 47.17, S 9.45.

Gef. » 47.25, » 9.38.

[4.6-Dibrom-1-benzoylamino-phenyl-2]-methyl-sulfid
(Formel XIII).

Man verfährt wie bei der Darstellung der Acetylverbindung. Beim Stehen scheidet sich das entstandene Produkt gelb-krystallinisch ab, es ent-

hält etwas Perbromid. Man saugt ab, löst in Eisessig, versetzt mit Bisulfitlauge, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol um.

Weisse Krystallchen vom Schmp. 122—123°, in Alkohol und in Eisessig in der Wärme leicht löslich, weniger in der Kälte.

0.1138 g Sbst.: 0.1065 g AgBr. — 0.1700 g Sbst.: 0.0993 g BaSO₄.

C₁₄H₁₁ONSBr₂. Ber. Br 39.97, S 8.03.

Gef. » 39.82, » 8.01.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Acylderivate des 1.2-Amino-phenyl-methyl-sulfids. Überführung in Derivate des Benzthiazols.

Die Reaktion ist bereits in der Einleitung besprochen worden; wir haben sie ausgeführt mit der Acetyl- und der Benzoylverbindung, sowie deren Bromderivaten.

Die betreffenden Verbindungen wurden mit der 4—5-fachen Menge Phosphoroxychlorid langsam im Ölbad auf 130° erhitzt, noch 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen und die Reaktionsmasse nach dem Abkühlen mit Eis versetzt.

Das Methyl-benzthiazol wurde zur Reinigung mit Wasserdampf überdestilliert und mit Hilfe des Pikrats (Schmp. 152—153°) mit der zuerst von A. W. Hofmann dargestellten Verbindung identifiziert. (Ber. für das Pikrat: S 9.53. Gef. S 9.53.)

Das Phenyl-benzthiazol wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt (115°) und Eigenschaften stimmen mit den von Hofmann angegebenen überein. (Ber. S 15.19. Gef. S 15.27.)

Methyl-dibrom-benzthiazol (Formel XVI).

Aus dem oben beschriebenen Dibrom-acetamino-phenyl-methylsulfid in der angegebenen Weise dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Feine Nadelchen vom Schmp. 120—121°, leicht löslich in Benzol, leicht löslich auch in der Wärme in Alkohol und in Eisessig, viel weniger in der Kälte.

0.1299 g Sbst.: 0.1595 g AgBr, 0.0980 g BaSO₄.

C₉H₅Br₂NS. Ber. Br 52.08, S 10.44.

Gef. » 52.25, » 10.34.

Phenyl-dibrom-benzthiazol (Formel XVII).

Aus dem Dibrom-benzoylaminophenyl-methylsulfid dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert.

Glänzende Nadelchen, welche beim Stehen in der Lösung körnig werden. Schmp. 168—169°, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig.

0.1128 g Sbst.: 0.1146 g AgBr, 0.0732 g BaSO₄.

C₁₃H₇NSBr₂. Ber. Br 43.33, S 8.68.

Gef. » 43.28, » 8.91.

Benzosulfazol und Derivate.

Auch die Acylderivate des 1.2-Aminophenyl-methylsulfonyls reagieren mit Phosphoroxychlorid unter Bildung von Benzothiazolderivaten, welche an Stelle von Schwefel die Sulfurylgruppe SO₂ enthalten; wir bezeichnen sie als Benzosulfazole (vergl. die Einleitung).

Die entsprechenden Verbindungen mit der Thionylgruppe SO haben dagegen nicht erhalten werden können; bei der Behandlung von 1.2-[Acetylamino-phenyl]-methyl-sulfoxid mit Phosphoroxychlorid trat Reduktion ein, es entstand das schon erwähnte Methylbenzothiazol, welches mit Hilfe des Pikrats sicher nachgewiesen wurde.

Benzosulfazol (Formel XIX).

Wir haben diese Verbindung, da uns das [Formylamino-phenyl]-methyl-sulfon nicht zu Gebote stand¹⁾, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das 1.2-Aminophenyl-methyl-sulfon bei Gegenwart von Ameisensäure erhalten.

Man erhitzt 1 g salzaures Aminophenyl-methylsulfon mit 6 ccm Ameisensäure (95-proz.) und 4 ccm Phosphoroxychlorid 2 Stunden auf 130°, versetzt nach dem Erkalten mit Eis und krystallisiert das ausgeschiedene braune körnige Reaktionsprodukt aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um.

Glänzende, weiße Blättchen, bei 105—107° unter vorherigem Erweichen schmelzend, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.0876 g Sbst.: 0.1210 g BaSO₄.

C₇H₅O₂NS. Ber. S 19.18. Gef. S 18.98.

Methyl-benzosulfazol (Formel XX).

Man erhitzt 1 g Acetylaminophenyl-methylsulfid mit 3 ccm Phosphoroxychlorid allmählich auf 130° und erhält noch etwa eine Stunde bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten versetzt man mit Eis und krystallisiert das ausgeschiedene Produkt aus verdünntem Alkohol um.

¹⁾ Versuche, die Verbindung durch Oxydation aus dem oben beschriebenen Formylaminosulfid darzustellen, ergaben unbefriedigende Resultate.

Glänzende, glashelle Blättchen vom Schmp. 149—150°, in Alkohol und in Eisessig leicht löslich.

0.0841 g Sbst.: 0.1090 g BaSO₄.

C₈H₇O₂NS. Ber. S 17.70. Gef. S 17.80.

Phenyl-benzosulfazol (Formel XXI).

Aus dem Benzoylaminophenyl-methylsulfon in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie die Methylverbindung.

Weißes Krystallpulver vom Schmp. 169—170°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.1115 g Sbst.: 0.1043 g BaSO₄.

C₁₃H₉O₂NS. Ber. S 12.59. Gef. S 12.85.

2-Sulfmethylphenyl-1-trimethylammoniumjodid und Umwandlungsprodukte.

**2-Sulfmethylphenyl-1-trimethyl-ammoniumjodid
(Formel XXII).**

Man erhitzt 15 g 1,2-Aminophenyl-methylsulfid mit 45 g Jodmethyl und 30 ccm Methylalkohol 6 Stunden im geschlossenen Rohr im Wasserbad, saugt das beim Erkalten sich abscheidende Jodid ab und krystallisiert aus Wasser um. Die methylalkoholische Mutterlauge wird abgedunstet, der Rückstand abgepreßt und unter Zusatz von etwas schwefriger Säure aus Wasser umkrystallisiert.

Das Jodid krystallisiert in derben Prismen, welche bei 162—163° unter Abspaltung von Jodmethyl schmelzen; in Methylalkohol und in heißem Wasser ist es leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser und in Weingeist.

0.2079 g Sbst.: 0.1570 g AgJ.

C₁₀H₁₆NSJ. Ber. J 41.04. Gef. J 40.82.

Die Verbindung addiert leicht 2 resp. 4 At. Jod.

Dijod-Additionsprodukt. Man löst 1 Tl. Jodid in Methylalkohol, setzt 1 Tl. Jod, in heißem Methylalkohol gelöst, hinzu und läßt das Gemisch stehen. Das Dijodid scheidet sich in anscheinend monoklinen Blättern ab die im auffallenden Licht violett, im durchfallenden braun erscheinen. Schwer löslich in Äthylalkohol, leichter in Methylalkohol.

0.1487 g Sbst.: 27.1 ccm 1/50 n-Thiosulfat.

C₁₀H₁₆NSJ₃. Ber. J₃ 45.09. Gef. J₃ 45.54.

Tetrajod-Additionsprodukt. Wie das Dijodprodukt dargestellt, auf 1 Tl. Jodid kommen 2 Tle. Jod zur Anwendung. Schöne blauschwarze, glänzende Nadeln, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

0.1136 g Sbst.: 28.5 ccm 1/50 n-Thiosulfat.

C₁₀H₁₆NSJ₅. Ber. J₄ 62.15. Gef. J₄ 62.53.

[1-Dimethylamino-phenyl-2]-methyl-sulfid (Formel XXIII).

Man erhitzt das oben beschriebene Jodid im luftverdünnten Raum auf 170—175°; die Dimethylverbindung destilliert über und wird durch nochmalige Destillation unter verminderterem Druck gereinigt. Auch durch 12—15-stündiges Erhitzen des Aminophenyl-methyl-sulfids mit 5 Tln. Methylalkohol, der mit Salzsäure gesättigt ist, auf 180° kann das Dimethylderivat dargestellt werden; das entstandene salzaure Salz wird mit Alkali zerlegt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben.

Die Verbindung bildet ein fast farbloses Öl, das ähnlich wie Dimethylanilin riecht; unter 20 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 130°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich ziemlich leicht.

0.1910 g Sbst.: 0.2646 g BaSO₄.

C₉H₁₃NS. Ber. S 19.17. Gef. S 19.03.

Das salzaure Salz krystallisiert in kleinen, weißen Nadeln; es ist hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft.

Die Darstellung einer Nitrosoverbindung ist trotz zahlreicher, unter verschiedenen Bedingungen angestellter Versuche nicht gelungen, während sie in der 1.3-Reihe nicht die geringsten Schwierigkeiten bereitet¹⁾.

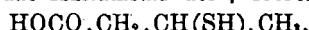
154. J. M. Lovén und Hjalmar Johansson:
Einige schwefelhaltige β -Substitutionsderivate der Buttersäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 16. Juni 1915.)

Im Anschluß an frühere Arbeiten des einen von uns²⁾ schien es von einem Interesse, schwefelhaltige β -Substitutionsderivate von der Buttersäure zu studieren. Es wurde zunächst aus Crotonsäure durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff β -Chlor- resp. β -Brombuttersäure bereitet.

Die Alkalosalze dieser Säuren wurden mit Kaliumxanthogenat umgesetzt und die ausgeschiedene (unreine) β -Xanthogenat-buttersäure nach dem Neutralisieren mit Kaliumcarbonat durch Ammoniak in Xanthogenamid und das Kaliumsalz der β -Mercaptobuttersäure,



¹⁾ Zincke und Joh. Müller, B. 46, 1777 [1913].

²⁾ B. 17, 2817 [1884]; 29, 1132, 1136, 1139 [1896]; J. pr. [2] 29, 360 [1884]; 33, 101 [1886]; 78 [2] 63 [1907].