

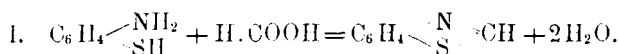
111. M. Claasz: Über die Einwirkung von Aldehyden auf o-Amino-phenylmercaptan. Darstellung von Benzthiazolinen.

[Mitteil. aus dem Organ.-chem. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]

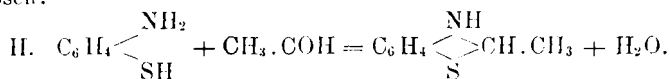
(Eingegangen am 25. April 1916.)

o-Aminophenylmercaptan wurde zuerst von A. W. Hofmann beschrieben¹⁾. Durch Einwirkung von Ameisensäure gewann Hofmann daraus Benzthiazol und weiter, bei Anwendung anderer organischer Säuren, wie Benzoesäure, Phenylessigsäure und Zimtsäure μ -substituierte Benzthiazole, und schließlich aus Bernsteinsäure und Oxalsäure Bisthiazole.

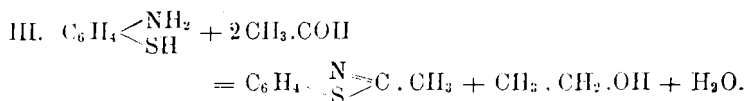
Die Reaktion vollzog sich infolge der großen Reaktivität des Mercaptans äußerst glatt, sogar ohne Anwendung eines Kondensationsmittels unter Austritt von 2 Mol. Wasser nach dem Schema:



Hofmann will dann weiter dieselben Benzthiazole aus den entsprechenden Aldehyden erhalten haben²⁾. Das ist auffallend, denn bei dem Vorhandensein nur eines als Wasser abspaltbaren Sauerstoffs müßten hier um zwei Wasserstoffatome reichere Produkte entstehen. Man hätte hydrierte Benzthiazole — Benzthiazoline — erhalten müssen:



Die Verbindungen, die Hofmann nun auf diesem Wege gewonnen hat, zeigten aber denselben Schmelzpunkt wie die aus den Säuren hergestellten. Sie waren also anscheinend mit den Benzthiazolen identisch, und Hofmann erklärte den Verbleib dieser beiden Wasserstoffatome durch die Annahme, daß ein Teil des im Überschuß angewendeten Aldehyds zum Alkohol reduziert würde. Die primär gebildeten Benzthiazoline sollten auf die Aldehyde reduktiv einwirken. Die Umsetzung wurde durch folgende Gleichung wiedergegeben:



¹⁾ B. 13, 1230 [1880]; B. 20, 2259 [1887]. Eine bequemere und einfachere Darstellungsweise ist von mir B. 45, 1029 [1912] angegeben. Sie besteht in der Umwandlung des o-Chlor-nitro-benzols in das Dinitrobenzoldisulfid und darauffolgender Reduktion.

²⁾ B. 13, 1236 [1880].

Obleich verschiedene Aldehyde, wie Acetaldehyd, Benzaldehyd und Salicylaldehyd, mit dem Mercaptan kondensiert wurden, gelang es in keinem Falle, den entsprechenden Alkohol nachzuweisen. Den Beweis für seine Reaktionsgleichung ist Hofmann also schuldig geblieben, wenn auch aus den Schmelzpunkten geschlossen werden kann, daß Hofmann tatsächlich Benzthiazole in Händen gehabt hat.

Diese merkwürdige Tatsache könnte vielleicht so erklärt werden, daß die Aldehyde bei der angewendeten Temperatur sich vor der Kondensation zu Säuren oxydiert haben, wenn es auch unwahrscheinlich sein muß, daß diese sich leichter kondensieren sollten als jene. Allerdings wurde ein Kondensationsmittel nicht angewendet.

Diese ungeklärten Verhältnisse forderten zu einer Nachprüfung auf, zumal schon früher, gelegentlich der Darstellung des Thionyl-

indigos¹⁾, das einfachste Benzthiazolin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} CH_2$, mittels Formaldehyds gewonnen war, an dieser Verbindung aber keine reduktiven Eigenschaften wahrgenommen werden konnten.

Das Benzthiazolin ist ein gelbes, an der Luft sich nicht veränderndes, dickes Öl.

Während nun Hofmann das Mercaptan mit einem Überschuß von Aldehyd längere Zeit am Rückfluß erhitze, wählte ich andere Versuchsbedingungen.

Die Komponenten wurden in molekularem Verhältnis zusammengebracht derart, daß das Chlorhydrat der Base in Wasser gelöst mit der alkoholischen Lösung des Aldehyds kurze Zeit, eventuell unter mäßiger Erwärmung, geschüttelt wurde. Die Kondensation vollzog sich schnell und glatt, die abgeschiedenen Kondensationsprodukte wurden abfiltriert und umkrystallisiert.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Zimtaldehyd und Glyoxal.

In allen Fällen waren die Ausbeuten quantitativ, woraus zu schließen ist, daß die Umsetzung unmöglich sich nach Gleichung III vollziehen kann, sondern nur nach Gleichung II verlaufen muß, dann aber nur Thiazoline entstehen werden.

Diese Produkte zeigen nun auch ganz andere Schmelzpunkte als die Hofmannschen Thiazole. Sie variieren oft zwar nur um wenige Grade, sie schmelzen aber durchweg unscharf, gegenüber den Thiazolen, die scharf schmelzen, da sie einige Grade vorher erweichen.

Dennoch lassen sich Differenzen gut herausfinden. So schmilzt das Hofmannsche Phenylbenzthiazol bei 115°, dasselbe Thiazolin bei

¹⁾ Claasz, B. 45, 1031 [1912].

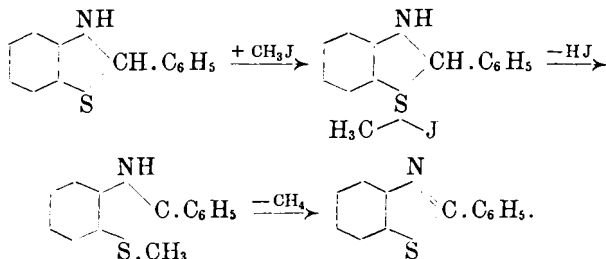
108—109°. Das Hofmannsche Bis-benzthiazol schmilzt über 300°, das Bis-benzthiazolin schmilzt bei 283—285°.

Die Benzthiazoline sind schwache, im ganz reinen Zustande geruchlose, vielfach gelblich gefärbte Basen. Sie lösen sich in starken Mineralsäuren zu Salzen, die durch Wasser hydrolysiert werden. Einige bilden auch Pikrate. Sie sind luftbeständig und werden auch beim Lösen in organischen Lösungsmitteln nicht verändert.

Die Wasserstoffatome im Azolinkern sind reaktiv. Unter geeigneten Bedingungen gelingt ihre glatte Entfernung, wodurch Azole entstehen.

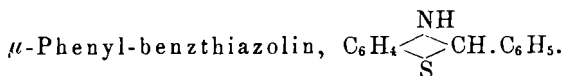
Diese Umwandlung wurde beobachtet bei der Einwirkung von Jodmethyl.

Läßt man dieses z. B. auf μ -Phenyl-benzthiazolin in methylalkoholischer Lösung unter Druck einwirken, so entsteht glatt μ -Phenyl-benzthiazol vom Schmp. 114° (Hofmann fand 115°). Der Verlauf der Reaktion ist nur so zu erklären, daß Jodmethyl sich nicht, wie gewöhnlich, am Stickstoff anlagert, sondern am Schwefel¹⁾. Es wird dann Jodwasserstoff und darauf Methan abgespalten, wie es folgendes Schema wiedergibt:



Thiazoline waren bisher noch nicht bekannt. Von Hantzsch ist wohl der Name zuerst in die Literatur eingeführt, aber man hat bisher nur Derivate²⁾ dieser Körperklasse hergestellt, ohne die Grundkörper zu kennen. Die beschriebene Synthese bietet einen bequemen Weg zu ihrer Darstellung.

Experimentelles.



4.8 g *o*-Aminophenylmercaptan-chlorhydrat wurden in 60 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 3.2 g Benzaldehyd in 40 g ver-

¹⁾ Vergl. B. 45, 1031 [1912], die Anlagerung von Jod und Abspaltung von Jodwasserstoff.

²⁾ Besthorn, B. 43, 1519 [1910].

dünntem Alkohol vermischt. Die Mischung wurde milchig-trübe. Nach kurzem Schütteln fiel ein gelbes, dickes Öl aus, wobei die Lösung klar wurde. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen erstarrte das Öl zu einer gelben krümeligen Masse, die abfiltriert wurde. Ausbeute 6.8 g, Theorie 6.87 g. Zur Analyse wurde aus 80-prozentigem Alkohol umkrystallisiert.

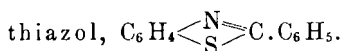
0.1807 g Sbst.: 0.4841 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₁₃H₁₁NS (213). Ber. C 73.24, H 5.16.

Gef. » 73.07, » 5.07.

Die Substanz schmilzt bei 108—109°, bei 105° erweichend. Sie krystallisiert aus Alkohol in schön ausgebildeten, farblosen, sternförmig gruppierten, sehr feinen Nadeln, die ihr ein wolliges, watteähnliches Aussehen verleihen. Ein Geruch fehlt. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Aceton, etwas schwerer in Alkohol, Benzol und Essigäther. In Wasser unlöslich. Starke Mineralsäuren lösen, auf Wasserzusatz fällt die Substanz unverändert aus. Mit Pikrinsäure entsteht ein ziegelrotes Pikrat.

Umwandlung des Phenyl-benzthiazolins in Phenyl-benz-



4 g Phenyl-benzthiazolin wurden mit 5 g Jodmethyl und 20 ccm Methylalkohol in einer Druckflasche 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen befand sich in der Flasche Druck. Der neue Körper hatte sich in schön ausgebildeten, flachen, derben Stäbchen abgeschieden. Diese zeigten den scharfen Schmp. 114° (Hofmann gibt ihn mit 115° an). Die Substanz hat einen schwachen Geruch, der an Schwefelkohlenstoff erinnert, nach dem abermaligen Umkrystallisieren aber vollständig verschwindet. (Hofmann sagt, seine Substanz rieche nach Rosen oder Geranien.)

0.1769 g Sbst.: 0.4770 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

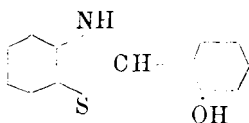
C₁₃H₉NS (211). Ber. C 73.93, H 4.37.

Gef. » 73.54, » 4.72.

Ein methyliertes Thiazolin verlangt

C 74.00, H 5.70.

Das Thiazol ist in allen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das Thiazolin. Das Reaktionsschema siehe Einleitung.

μ -[*o*-Oxy-phenyl]-benzthiazolin,

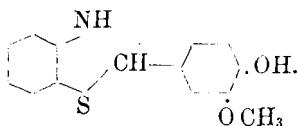
4.8 g *o*-Aminophenylmercaptan-chlorhydrat wurden in 60 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 3.7 g Salicylaldehyd in 40 g Alkohol vermischt. Sofort schied sich das Kondensationsprodukt krystallinisch ab. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 7.3 g, Theorie 7.5 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

0.2119 g Sbst.: 0.5259 g CO₂, 0.0926 g H₂O.

C₁₃H₁₁ONS (229). Ber. C 68.12, H 4.80.

Gef. » 67.69, » 4.85.

Farblose Blättchen oder Schuppen vom Schmp. 130°. (Hofmann beschreibt sein Produkt als gelbliche Krystallmasse, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als atlasglänzende Nadeln vom Schmp. 129°.)

 μ -[*m*-Methoxy-*p*-oxy-phenyl]-benzthiazolin,

4.8 g *o*-Aminophenylmercaptan-chlorhydrat wurden in 60 g Wasser gelöst, mit einer Lösung von 4.6 g Vanillin in 100 g Wasser vermischt und auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Das abgeschiedene gelbe Öl erstarrte beim Erkalten und wurde zu einem gelben Pulver zerrieben. Ausbeute 7.68 g, Theorie 7.7 g. Alkalien lösen mit gelber Farbe. Zur Analyse wurde in Äther-Alkohol gelöst und mit Ligroin gefällt.

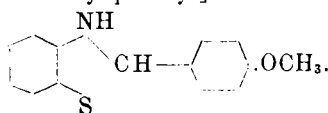
0.2371 g Sbst.: 0.5600 g CO₂, 0.1067 g H₂O.

C₁₄H₁₃O₂NS (255). Ber. C 64.86, H 5.01.

Gef. » 64.42, » 5.03.

Gelbliche Flocken, die bei 163–165° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen und bei 157° erweichen. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton. Unlöslich in Ligroin. Das Pikrat schmilzt bei 174°.

μ -[*p*-Methoxy-phenyl]-benzthiazolin,



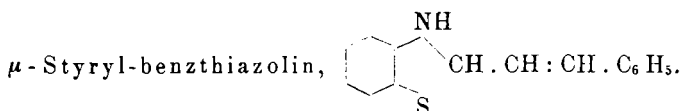
4.8 g *o*-Aminophenylmercaptan-chlorhydrat wurden in 60 g Wasser gelöst, mit einer Lösung von 4 g Anisaldehyd in 40 g Alkohol vermischt und auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert. Ausbeute 6.5 g, Theorie 7.7 g. Zur Analyse wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert.

0.1816 g Sbst.: 0.4593 g CO₂, 0.0863 g H₂O.

C₁₄H₁₃ONS (243). Ber. C 69.13, H 5.35.

Gef. » 68.98, » 5.13.

Die Substanz stellt ein farbloses, mikrokristallines Pulver dar und schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 105°. Sie löst sich in den angegebenen Lösungsmitteln schwerer als die vorher beschriebenen Thiazoline.

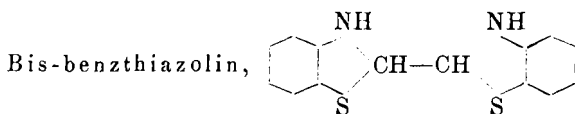


4.8 g *o*-Aminophenylmercaptan-chlorhydrat wurden in 60 g Wasser gelöst, mit einer Lösung von 4.0 g Zimtaldehyd in 40 g Alkohol vermischt und kurze Zeit geschüttelt. Es schied sich sofort ein dickes, gelbes Öl ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Öl mit Äther ausgeschüttelt und der getrocknete Äther verdampft. Es hinterblieb ein zähes, gelbes Öl, das auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Dieses Öl hatte einen starken Geruch nach Hyazinthen. Der Geruch erinnerte auch an Wachs. Das Öl wurde unter Zusatz starker Salzsäure in siedendem Alkohol gelöst. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich eine gelbe, halbfeste Masse abgeschieden, die wieder in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt wurde. Es fiel das Pikrat sofort in eigelben, sehr feinen Nadelchen aus. Schmelzpunkt scharf 194°.

0.1058 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₅H₁₃NS + C₆H₃O₇N₃ (468). Ber. N 11.96. Gef. N 11.95.

Aus dem Pikrat wurde die Base mittels Natronlauge abgeschieden. Kaum gefärbte, fahlgelbe, geruchlose, wollige, feine Nadelchen, die bei 80° im Capillarrohr erweichen und bei 96° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen. In allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin leicht löslich.



4.8 g *o*-Aminophenylmercaptan-chlorhydrat wurden in 60 g Wasser gelöst. Andererseits wurden 4.0 g Glyoxal-Natriumbisulfit in 100 g Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und bis zum Verschwinden des Geruches von schwefliger Säure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden beide Lösungen vermischt, wobei eine farblose, flockige Ausscheidung stattfand. Zur Beendigung der Reaktion wurde $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es hatte sich ein dunkles, dickes Öl abgeschieden. Dieses Öl erstarrte beim Erkalten und ließ sich dann zu einem braunen Pulver zerreiben. Ausbeute 3.8 g, Theorie 4.0 g. Zur Analyse wurde die Substanz in Pyridin warm gelöst und mit etwas Alkohol und Wasser versetzt. Nach dem Erkalten schied sich die Substanz als braunes Kristallpulver vom Schmp. 283—285° ab.

0.1544 g Sbst.: 0.3426 g CO₂, 0.0585 g H₂O.

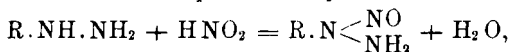
C₁₄H₁₂N₂S₂ (272). Ber. C 61.76, H 4.41.

Gef. „ 60.52, „ 4.23.

112. F. Sommer und H. Pincas: Bemerkung zu der Abhandlung über den Reaktionsmechanismus der Azoimid-Synthese aus Hydrazin und salpetriger Säure¹⁾.

(Eingegangen am 20. April 1916.)

In unserer Abhandlung haben wir am Schluß (S. 276) zu beweisen versucht, daß die Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazin und salpetriger Säure über ein intermediär entstehendes, labiles Nitrosohydrazin verläuft. Wir verwiesen hierbei auf die analoge von Th. Curtius²⁾ beschriebene Reaktion der primären Alkylhydrazine, weil die Konstitution der hier isolierten Nitroso-alkylhydrazine durch ihre Fähigkeit, sich mit Aldehyden zu Hydrazonen zu kondensieren, zweifellos feststeht. Nachträglich möchten wir jedoch bemerken, daß die allgemeine Reaktion der primären Hydrazine:



zuerst von E. Fischer³⁾ bei der Darstellung des Nitroso-phenylhydrazins beschrieben worden ist, eine Tatsache, die aus unserer Darstellungsweise nicht hervorgeht.

Berlin N., Wissenschaftl.-chem. Laboratorium, April 1916.

¹⁾ B. 49, 259 [1916]. ²⁾ B. 33, 2561 [1900]. ³⁾ A. 190, 90 [1877].