

ohne Nachacetylieren, ergab nur 0.15 g kryst. Glucose-pentaacetat aus 3 g Rohprodukt. Daneben ging ein farbloser Sirup in den Äther.

Weit günstiger ist es, nach M. Bergmann und F. Beck (l. c.), das Acetyl-bromid zusammen mit viel Bromwasserstoff anzuwenden, wobei man 80% d. Th. an reiner, kryst. Aceto-bromglucose gewinnen kann.

Holz.

Holz löst sich ohne Rückstand in Acetylbromid. 2 g Fichtenholzmehl wurden mit 20 g techn. Bromid $2\frac{1}{2}$ Tage lang im Einschlußrohr behandelt. Das Material war nach wenigen Stunden gelockert, nach 4 Stdn. größtenteils, nach 1 Tag völlig gelöst. Die dunkle Lösung schied beim Aufgießen auf Eis 2.3 g einer körnigen, hellbräunlichen, sehr gut aussehenden Substanz ab. Schmp. unscharf 60–70°; Brom-Gehalt 25.5%. Die wäßrige Mutterlauge wirkt reduzierend.

Ein ähnlicher Versuch, bei dem das Holz mit Essigester vorgereinigt wurde, ergab nach 8 Tagen ein helles, körniges Fällungsprodukt, mit 26.1% Br.

80. K. Zahn: Über Halogenderivate von Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazinen und deren Umsetzungsprodukte. Übergang von Thiazin- in Thiazol-Verbindungen.

(Eingegangen am 4. Januar 1923.)

Bekanntlich werden Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazine bei der Einwirkung von Alkali aufgespalten zu den ihnen zugrunde liegenden o-Aminoaryl-thioglykolsäuren, deren innere Anhydride sie darstellen, und aus deren Salzen sie umgekehrt gewonnen werden können. Im übrigen galten bisher diese Verbindungen für ziemlich beständig und wenig reaktionsfähig, insbesondere blieb der Thiazinring bei den meisten Reaktionen intakt.

Bei der Oxydation mit Permanganat liefert Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazin (1) das zuerst von Claab erhaltene »Sulfazon«¹⁾; mit Chromsäure erhielten Unger und Graff²⁾ ein anderes Oxydationsprodukt, dessen Konstitution sie jedoch nicht näher feststellten. Mit Kupferzinkstaub erhitzt, entsteht in geringer Menge Indol, mit Phosphorchloriden komplizierte blauviolette Farbstoffe. Nach Herzog³⁾ kondensiert sich die Verbindung mit Anilin des Isatins und des Thionaphtenchinons zu indigoiden Farbstoffen, und sie liefert schließlich beim Erhitzen auf höhere Temperatur ein rotes Kondensationsprodukt⁴⁾, das vermutlich aus zwei Molekülen durch Wasseraustritt entstanden ist. Über die Einwirkung von Halogenen liegen meines Wissens keine Beobachtungen vor.

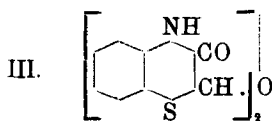
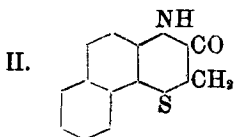
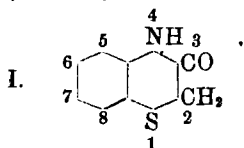
Bei Gelegenheit anderer Untersuchungen habe ich nun gefunden, daß ganz allgemein Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazine, die im Folgenden der Kürze halber meist als Keto-thiazine bezeichnet werden sollen, sehr reaktionsfähig sind gegenüber Halogenen.

Während die Einwirkung von Brom unter gewöhnlichen Bedingungen nur zu Monosubstitutionsprodukten führt, gelingt es mit Hilfe von Chlor oder Sulfurylchlorid, je nach der Menge des Halogens und je nach der Wahl des angewandten Lösungs- oder Verdünnungsmittels, ein und zwei Atome Chlor einzuführen. Für die Darstellung der Monochlororderivate hat sich Benzol, für die Dichlorsubstitutionsprodukte Nitro-benzol als

¹⁾ D. R. P. 256 342 Bsp. 3 (Frdl. 11, 161). ²⁾ B. 30, 2393 [1897].

³⁾ B. 52, 2273 [1919]. ⁴⁾ D. R. P. 243 196 (Frdl. 10, 551).

am zweckmäßigsten erwiesen. Die verschiedenartige Wirkung des zur Anwendung kommenden Mittels beruht wohl hauptsächlich auf der geringeren bzw. größeren Lösungsfähigkeit gegenüber dem zuerst entstehenden Monochlorprodukt. Die Substitution erfolgt in allen Fällen ausschließlich in der Methylengruppe des Thiazinringes. Die Versuche wurden mit dem unsubstituierten (I), dem 5-Methyl-7-chlor- und dem 7.8-Benzo-keto-thiazin (II) durchgeführt:



Schon die Monohalogenderivate besitzen ein sehr reaktionsfähiges Halogenatom. Beim Erhitzen mit Alkoholen wird dasselbe gegen die Alkoholreste ausgetauscht unter Bildung von Alkyläthern der 2-Oxy-3-keto-thiazine. Diese Verbindungen gehen in verdünnten wäßrigen Alkalien, leichter in alkoholischen, unter Enolisierung als Alkalisalze in Lösung und werden durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Die desmotrope Verbindung ließ sich nicht isolieren.

Während in dem unsubstituierten Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazin die Wasserstoffatome der Methylengruppe trotz des aktivierenden Einflusses des benachbarten Schwefelatoms und der Carbonylgruppe wenig beweglich sind⁶⁾, ist durch den Hinzutritt eines weiteren Sauerstoffatoms in Form der Alkoxygruppe das verbleibende Wasserstoffatom beweglich und zur Enolbildung fähig geworden.

Behandelt man die alkalische Lösung des Methoxy-keto-thiazins mit Dimethylsulfat, so erhält man nicht den Sauerstoff-methyläther der Enolform, sondern das isomere Kohlenstoff-methylderivat der Ketoform, das 2-Methyl-2-methoxy-3-keto-2.3-dihydro-benzo-1.4-thiazin. Die Verbindung verhält sich bei der Methylierung also ähnlich wie Acetessigester, Phenyl-thioglykolsäure-ester⁶⁾, Anthrahydrochinon⁷⁾ u. a. m.

Konz. Schwefelsäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Monohalogenderivate ein. Dabei entweicht Salzsäure. Die durch Hydrolyse entstehende Oxyverbindung reagiert aber mit der Schwefelsäure sofort weiter, und man erhält als Reaktionsprodukt ein Anhydrid des Oxy-keto-thiazins, den dimolekularen inneren Äther desselben (III). Das Oxy-keto-thiazin selbst konnte bisher nicht einwandfrei gefaßt werden. Dagegen bildet sich die Acetylverbindung desselben leicht aus dem Monohalogenderivat durch Umsetzung mit Natriumacetat in Eisessig.

Ebenso leicht wie mit Alkoholen und Acetat reagieren die Monohalogenverbindungen mit aromatischen Aminen, Phenolen, Thiophenolen und Thio-glykolsäure unter Bildung entsprechender Umsetzungsprodukte.

Die Dichlor-keto-thiazine sind Verbindungen von ganz außergewöhnlicher Reaktionsfähigkeit, wodurch sie zu interessanten Umsetzungen befähigt sind. Das Auffallendste ist die relative Unbeständigkeit des sechs-

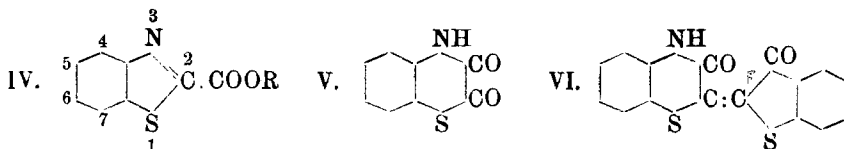
⁶⁾ Die Verbindung krystallisiert z. B. aus *n*-Natronlauge, worin sie in der Hitze reichlich löslich ist, unverändert in Form langer, farbloser Nadeln vom Schmp. 179° wieder aus.

⁶⁾ B. 48, 1403 [1910].

⁷⁾ A. 896, 156 [1912].

gliedrigen Thiazinringes bei den in der Methylengruppe zweifach substituierten Derivaten und der überraschend leichte Übergang in fünfgliedrige Thiazolverbindungen. Die Dichlor-keto-thiazine stehen mit ihrer großen Reaktionsfähigkeit in einem gewissen Gegensatz zu den entsprechenden von Claasz⁸⁾ dargestellten Dihalogensulfazonen. Letztere sind z. B. gegen Alkohol und Essigsäure indifferent, da sie aus diesen Mitteln unverändert umkristallisiert werden konnten.

Bei kurzer Einwirkung von Methylalkohol auf Dichlor-keto-thiazine werden die beiden Chloratome gegen Methoxylgruppen ausgetauscht; es entstehen wohlcharakterisierte acetalartige Verbindungen. Bei längerer Einwirkung von Methylalkohol, sehr leicht bei der Behandlung mit Äthylalkohol, tritt indessen, ohne daß es mit letzterem gelungen ist, Zwischenprodukte zu fassen, eine tiefergehende Veränderung des Moleküls ein. Unter Ringverengerung entstehen Thiazolderivate, in diesem Falle Ester der Benzthiazol-2-carbonsäuren (IV).



Die Reaktion ist so zu deuten, daß die zuerst entstehenden Acetale eine Aufspaltung des Sechsrings zwischen Schwefel und dem benachbarten Kohlenstoffatom, wohl infolge dessen Belastung mit den schweren und negativen Alkoxygruppen, erleiden, Alkohol oder Wasser addieren und endlich, begünstigt durch die Wirkung der entstandenen Salzsäure, Schließung des Thiazolringes stattfindet.

Der einfachste Benzthiazol-2-carbonsäure-äthylester ist schon von Reißert⁹⁾ aus dem Silbersalz der Säure mit Jodäthyl erhalten worden. Die auf die oben beschriebene Weise leicht zugänglichen substituierten Ester schließen sich in ihrem Verhalten dem einfachen an. Es sind Verbindungen von schwach basischem Charakter, werden mit Alkali verseift zu den Carbonsäuren, die ihrerseits beim Erhitzen unter Abgabe von Kohlendioxyd in die zugrunde liegenden Benzthiazole übergehen.

Mit konz. Schwefelsäure, welche die Dichlor-keto-thiazine zunächst unter intensiven Halochromie-Erscheinungen¹⁰⁾ auflöst, tritt schon in der Kälte in wenigen Augenblicken Hydrolyse ein. Es entstehen 2.3-Diketo-dihydro-benzo-1.4-thiazine (V). Dieselbe Reaktion vollzieht sich beim Erhitzen mit Eisessig. Diese bisher unbekannten Verbindungen stellen die inneren Oxalylderivate der o-Aminoaryl-mercaptane dar. Mit verd. Alkali werden sie aufgespalten, zuerst in o-Mercaptoaryl-oxaminsäuren, $C_6H_4(SH)^1(NH.CO.COOH)^2$, bei längerer Einwirkung in o-Aminoaryl-mercaptane und Oxalsäure. Anilin und Phenylhydrazin spalten den Ring gleichfalls am Schwefel auf unter Bildung von Abkömmlingen der Benzthiazol-carbonsäure.

⁸⁾ B. 49, 355 [1916].

⁹⁾ B. 37, 3732 [1904].

¹⁰⁾ Dieselben Farberscheinungen treten auf, wenn man die Dichlor-keto-thiazine in Nitro-benzol-Suspension mit Aluminiumchlorid versetzt oder in Phenol auflöst.

Mit aromatischen Aminen, Hydrazin und Phenyl-hydrazin reagieren die Dichlor-keto-thiazine außerordentlich leicht und **glatt**. Man erhält **Mono-anile** der Diketoverbindungen bzw. **Azine** und **Phenyl-hydrazone**.

Die Anile erleiden beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäure gleichfalls eine interessante Umwandlung, indem sie in die Anilide der Benzthiazol-2-carbonsäuren übergehen. Die Umlagerung ist ähnlich zu deuten wie oben bei der Einwirkung von Alkohol auf Dichlor-keto-thiazine selbst: Ringöffnung am Schwefel unter Aufnahme von Wasser, Bildung von *o*-Mercapto-oxanilid, $C_6H_4(SH) \cdot (NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)^2$, und Schließung des Thiazolringes unter Abspaltung von Wasser. Nach dieser Reaktion ist es auch erklärlich, warum bei der früher von Reißert¹¹⁾ studierten Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Thio-oxanilid und Dithio-oxanilid ausschließlich Benzthiazol-Abkömmlinge und keine Thiazin-Derivate erhalten wurden.

Läßt man Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen, wie Indoxyl oder Oxy-thionaphthen auf Dichlor-keto-thiazine einwirken, so erhält man in glatter Reaktion Verbindungen von indigoider Konstitution (VI), wie sie bereits von Herzog¹²⁾ auf anderem Wege dargestellt worden sind.

Beschreibung der Versuche.

I. Monohalogen-keto-thiazine¹³⁾.

Zu ihrer Gewinnung löst man das entsprechende Keto-thiazin in der gerade nötigen Menge siedenden Benzols auf und gibt zu der heißen Lösung nach und nach die einem Mol. entsprechende Menge Brom oder Sulfurylchlorid hinzu und läßt kurze Zeit kochen, oder man leitet einen mäßigen Chlorstrom in die heiße Lösung ein. Schon in der Hitze krystallisiert der größte Teil des farblosen Monohalogen-keto-thiazins aus (80—90% d. Th.). Die Verbindungen sind schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln und spalten, besonders beim Umkrystallisieren aus hochsiedenden Mitteln, etwas Halogenwasserstoff ab.

2-Brom-3-keto-2,3-dihydro-benzo-1,4-thiazin: Farblose Krystalle aus Nitro-benzol. Zersetzt sich gegen 220° unter vorheriger Dunkel-färbung. Lösung in konz. Schwefelsäure gelbrot, beim Erwärmen violett.

C_8H_6ONBrS . Ber. Br 32,76. Gef. Br 31,73.

2-Chlor-3-keto-thiazin: Zers.-Pkt. 215° unter Schwarzfärbung (aus Xylol), konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die nach einigem Stehen violett wird.

C_8H_6ONClS . Ber. Cl 17,76. Gef. Cl 17,12.

2,7-Dichlor-5-methyl-3-keto-thiazin: Färbt sich von 200° an dunkel und zersetzt sich gegen 245°, Lösung in konz. Schwefelsäure grün mit rotem Dichroismus.

$C_9H_7ONCl_2S$. Ber. Cl 28,58, S 12,90.

Gef. » 27,82, » 12,48.

2-Chlor-7,8-benzo-3-keto-thiazin: Oberhalb 200° Schwarzfärbung und allmähliche Zersetzung, konz. Schwefelsäure löst dunkelblau.

$C_{12}H_8ONClS$. Ber. Cl 14,20, S 12,84.

Gef. » 13,90, » 12,95.

¹¹⁾ B. 37, 3725 ff. [1904].

¹²⁾ B. 52, 2273 [1919].

¹³⁾ Die Darstellung der Halogen-keto-thiazine wurde am 20. Juni 1921 zum Patent angemeldet.

Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol auf 2-Halogen-3-keto-thiazine.

2-Methoxy-3-keto-2,3-dihydro-benzo-1,4-thiazin: 10 g 2-Chlor-3-keto-thiazin (oder Bromderivat) werden mit 100 ccm Methylalkohol kurze Zeit zum Sieden erhitzt, bis klare Lösung erfolgt ist. Beim Abkühlen scheidet sich die Methoxyverbindung in nahezu farblosen, blättrigen Krystallen aus. Schmp. 188—189° (aus Benzol).

$C_9H_9O_2NS$. Ber. C 55,33, H 4,64.

Gef. » 55,23, » 4,70.

Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln. Konz. Schwefelsäure löst braunrot, gibt man zu dieser Lösung ein Körnchen Kaliumbichromat, so geht die Farbe in dunkelblau über.

Beim Erwärmen mit *n*-Natronlauge löst sich die Verbindung farblos auf, in alkoholischem Alkali schon in der Kälte. Auf Zusatz von konz. Lauge erhält man beim Abkühlen das Alkalisalz in glänzenden Blättchen. Säuren fällen aus der alkalischen Lösung die Methoxy-Verbindung unverändert wieder aus. Selbst beim Eingießen der stark gekühlten alkalischen Lösung in eiskalte Salzsäure erhält man sofort das Ausgangsmaterial vom Schmp. 188° zurück. Das Auftreten einer desmotropisomeren Verbindung wurde nicht beobachtet. Die Umwandlung Enol → Keton verläuft hier also unmeßbar schnell.

2-Äthoxy-3-keto-thiazin: Durch Kochen von 2-Chlor-3-keto-thiazin mit Äthylalkohol erhalten. Farblose Krystalle vom Schmp. 168—169°. In verd. Natronlauge farblos löslich, in konz. Schwefelsäure rot.

$C_{10}H_{11}O_2NS$. Ber. S 15,33, Gef. S 15,46.

2-Methoxy-5-methyl-7-chlor-3-keto-thiazin: Schwach bräunliche derbe Prismen, Schmp. 189—190°; konz. Schwefelsäure löst grün.

2-Äthoxy-5-methyl-7-chlor-3-keto-thiazin: Farblose Nadeln, Schmp. 197°.

$C_{11}H_{12}O_2NClS$. Ber. Cl 13,76, Gef. Cl 13,62.

2-Methoxy-7,8-benzo-3-keto-thiazin: Prismen vom Schmp. 223—224°, Schwefelsäure löst mit dunkelblauer Farbe.

2-Äthoxy-7,8-benzo-3-keto-thiazin: Silberglänzende Blättchen, Schmp. 208—209°.

2-Methyl-2-methoxy-3-keto-2,3-dihydro-benzo-1,4-thiazin: 10 g 2-Methoxy-keto-thiazin werden unter Zusatz von wenig Holzgeist in verd. Natronlauge gelöst und die Lösung unter allmählicher abwechselnder Zugabe von Dimethylsulfat und Natronlauge längere Zeit bei gelinder Wärme geschüttelt. Die neue Verbindung scheidet sich zunächst ölig aus, wird aber bald krystallinisch. Aus verd. Alkohol erhält man sie in langen, farblosen Nadeln, aus Petroläther in abgeschrägten Prismen vom Schmp. 80—81°.

$C_{10}H_{11}O_2NS$. Ber. S 15,33, $(OCH_3)_1$ 14,83.

Gef. » 15,33, » 14,74.

Die Substanz löst sich sehr leicht in fast allen Mitteln, schwerer in Ligroin. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit braunroter Farbe aufgenommen.

2-Acetoxy-3-keto-2,3-dihydro-benzo-1,4-thiazin: 5 g geschmolzenes Natriumacetat werden in 50 ccm Eisessig in der Wärme gelöst und 10 g Chlor-keto-thiazin zugegeben. Nach kurzem Aufkochen wird filtriert und mit etwas Wasser ausgefällt. Aus Benzol erhält man farblose prismatische Krystalle, die bei 172—173° schmelzen.

$C_{10}H_9O_3NS$. Ber. S 14,36, Gef. S 14,29.

Die Verbindung löst sich in *n*-Natronlauge schon in der Kälte fast völlig auf. Beim Erwärmen scheidet sich ein braungelber Körper ab, der jedoch nicht näher untersucht wurde. Versetzt man die Lösung der Acetylverbindung in Alkohol mit wenig konz. Schwefelsäure, so tritt beim Erwärmen Geruch nach Essigester auf, und nach Zusatz von etwas Wasser scheiden sich farblose Nadeln vom Schmp. 168—169° ab. Die Substanz ist identisch mit dem oben beschriebenen 2-Äthoxy-3-keto-thiazin.

$C_{10}H_{11}O_2NS$. Ber. C 57.36, H 5.30, N 6.71, S 15.33.
Gef. » 57.15, » 5.43, » 7.07, » 15.50.

Innerer Äther des Oxy-keto-dihydro-thiazins (III): Derselbe entsteht sowohl aus dem Acetoxo-keto-thiazin als auch aus Chlor-keto-thiazin mit konz. Schwefelsäure. Die anfangs braunrote Lösung färbt sich nach einiger Zeit violett, bei letzterem entweicht dabei Salzsäure. Man erwärmt kurz auf 50°. Beim Eingießen in Wasser erhält man einen farblosen Niederschlag; man erhitzt bis zum Sieden, filtriert heiß ab und wäscht neutral.

$C_{16}H_{12}O_3N_2S_2$. Ber. C 55.76, H 3.51, S 18.62.
Gef. » 55.44, » 3.64, » 18.63.

Farbloses Pulver, so gut wie unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Oberhalb 300° zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen.

In verd. Natronlauge beim Erwärmen gelb löslich, in konz. Schwefelsäure violett, auf Zusatz von Bichromat dunkelblau.

II. Dichlor-keto-thiazine.

Man suspendiert das fein gepulverte Keto-thiazin in der 5—6-fachen Menge Nitro-benzol und läßt unter Rühren und Abschluß von Feuchtigkeit die für 2 Mol. Chlor berechnete Menge Sulfurylchlorid langsam zutropfen. Zum Schluß erwärmt man kurz auf etwa 60°, bis keine Salzsäure mehr entweicht, verdünnt mit Benzol, saugt nach dem Erkalten ab und wäscht mit Benzol. Ausbeute 80—90% der Theorie. Man erhält so die Dichlor-derivate als farblose bis schwach gelb gefärbte Krystallpulver in nahezu reinem Zustande. In Äther und Benzol schwer löslich, leichter in Chloroform und Aceton, leicht in heißem Xylol und Nitro-benzol. Beim längeren Aufbewahren geben die Substanzen ein wenig Chlor ab.

2.2-Dichlor-3-keto-2.3-dihydro-benzo-1.4-thiazin: Farblose Nadeln aus Benzol. Schmp. 195—196°.

$C_8H_5ONCl_2S$. Ber. Cl 30.29. Gef. Cl 29.74.

Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelroter Farbe, sofort entweicht Salzsäure und die Farbe geht in Gelb über; Lösung in Phenol violettblau.

2.2.7-Trichlor-5-methyl-3-keto-thiazin: Schmp. 205—206° (aus Xylol). Lösung: in konz. Schwefelsäure dunkelgrün, Umschlag nach Gelb; in Phenol dunkelbau.

$C_9H_6ONCl_3S$. Ber. Cl 37.65¹⁴⁾, S 11.35.
Gef. » 37.51, » 11.52.

2.2-Dichlor-7.8-benzo-3-keto-thiazin: Hellgelbes Krystallpulver, sehr schwer löslich; zersetzt sich nach vorheriger Dunkelfärbung gegen

¹⁴⁾ Die Chlor-Bestimmungen nach Carius lieferten meist zu niedrige Werte; mit Vorteil wurde hier die Methode von Baubigny mittels Chromsäure in Anwendung gebracht.

240°. Lösung: in konz. Schwefelsäure dunkelblau, nach kurzer Zeit braun; in Phenol grünblau.

$C_{12}H_7ONCl_2S$. Ber. N 4.93, S 11.29.
Gef. » 4.97, » 11.38.

Einwirkung von Methylalkohol auf Dichlor-keto-thiazine.

2,2-Dimethoxy-3-keto-2,3-dihydro-benzo-1,4-thiazin: Man verreibt das Dichlor-keto-thiazin (2 g) mit der 5-fachen Menge Methylalkohol unter Vermeidung stärkerer Erwärmung bis zur Lösung. Unter Kühlung und Zusatz von wenig Wasser krystallisiert das Acetal in farblosen Krystallen aus. Schmp. 129—130° (aus Benzol). Lösung in Schwefelsäure orangerot. Erhitzt man mit Methylalkohol einige Zeit zum Sieden, so erhält man Benzthiazol-2-carbonsäure-methylester (IV, $R = CH_3$).

2,2-Dimethoxy-5-methyl-7-chlor-3-keto-thiazin: 10 g 2,2,7-Trichlor-5-methyl-3-keto-thiazin werden mit 250 ccm Holzgeist kurze Zeit gekocht. Es entsteht eine klare farblose Lösung und schon nach wenigen Minuten krystallisiert aus der heißen Lösung das Acetal in schönen derben Prismen fast rein und quantitativ aus. Schmp. 203—204° (aus Benzol).

$C_{11}H_{12}O_3NClS$. Ber. C 48.24, H 4.44, Cl 12.96, S 11.72.
Gef. » 48.65, » 4.60, » 13.0, » 11.67.

Schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in Benzol. Konz. Schwefelsäure löst orangerot.

2,2-Dimethoxy-7,8-benzo-3-keto-thiazin: Schwach gelb gefärbte derbe Prismen, die bei 171—172° schmelzen. Lösung in Schwefelsäure violett.

Längere Einwirkung von Methylalkohol führt zum 6,7-Benzobenzthiazol-2-carbonsäure-methylester, Nadeln vom Schmp. 119°.

Einwirkung von Äthylalkohol auf Dichlor-keto-thiazine.

Benzthiazol-2-carbonsäure-äthylester (IV, $R = C_2H_5$): 10 g Dichlor-keto-thiazin werden mit 50 ccm Äthylalkohol $\frac{1}{4}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man vorsichtig mit Wasser. Farblose Nadeln vom Schmp. 70—71° (ReiBert 70—71°). Leicht löslich in allen Mitteln, ebenso in starker Salzsäure. Mit Natronlauge verseift, erhält man das charakteristische schwerlösliche Natriumsalz und beim Ansäuern die freie Benzthiazol-2-carbonsäure in feinen farblosen Nadelchen vom Schmp. 108° (ReiBert 108°, A. W. Hofmann 108°). Beim trocknen Erhitzen der Säure entweicht Kohlendioxyd, und Benzthiazol destilliert über: Sdp. 230°.

Das Säure-amid entsteht leicht aus dem Ester durch kurzes Kochen mit Alkohol und konz. wäßrigem Ammoniak. Schmp. 222—224° (aus Eisessig, ReiBert 228—230°).

4-Methyl-6-chlor-benzthiazol-2-carbonsäure-äthylester: Farblose Nadeln, die bei 97—98° schmelzen, Leicht löslich.

$C_{11}H_{10}O_2NClS$. Ber. Cl 13.87, S 12.54.
Gef. » 13.78, » 12.46.

Das Säure-amid bildet farblose Blättchen vom Schmp. 250—251°.

$C_9H_7ON_2ClS$. Ber. N 12.39, Gef. N 12.14.

Die freie Säure schmilzt bei 140° und gibt 4-Methyl-6-chlor-benzthiazol vom Schmp. 60—61° (aus Petroläther), Sdp. 273°.

6.7-Benzothiazol-carbonsäure-äthylester: Schwach gelb gefärbte Nadeln, Schmp. 129–130°, leicht löslich.

$C_{14}H_{11}O_2NS$. Ber. C 65.32, H 4.31.

Gef. » 65.12, » 4.59.

Das Säure-amid daraus schmilzt bei 253–254°, die freie Säure bei 140°; diese liefert beim Erhitzen 6.7-Benzothiazol (Methenyl-[2-aminonaphthyl-1-mercaptan]) vom Schmp. 62–63°.

Verhalten der Dichlor-keto-thiazine gegen konz. Schwefelsäure und gegen Eisessig.

2.3-Diketo-dihydro-benzo-1.4-thiazin (V): Man trägt bei gewöhnlicher Temperatur das Dichlor-keto-thiazin in die 10-fache Menge konz. Schwefelsäure unter Umschütteln ein, läßt einige Zeit stehen und gießt in Eiswasser. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, neutral gewaschen und aus viel Eisessig umkrystallisiert, ohne jedoch hierbei lange zu kochen.

Besser verfährt man, wenn man das Dichlor-keto-thiazin mit der 5-fachen Menge Eisessig ganz kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Schon in der Hitze scheidet sich ein Teil des Diketons in schwach gefärbten, derben Prismen rein ab. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 250° (Zersetzung).

$C_8H_5O_2NS$. Ber. N 7.84, S 17.90.

Gef. » 7.78, » 17.52.

Schwer löslich in allen Mitteln. Längeres Kochen z.B. mit Eisessig oder Wasser führt zur Zersetzung in Benzthiazol und Kohlensäure.

Diketon und Alkali: In verd. Natronlauge löst sich die Verbindung bei gelindem Erwärmen mit schwach gelber Farbe auf. Die Lösung enthält o-mercapto-oxanilsaures Natrium; beim Ansäuern scheidet sich Benzthiazol-carbonsäure aus (Schmp. 108°). Daß die Aufspaltung des Ringes am Schwefel und nicht am Stickstoff eintritt, geht daraus hervor, daß die alkalische Lösung nach Zusatz von Nitrit und Eingießen in Säure keine Diazoreaktion zeigt.

Beim längeren Kochen des Diketons mit Natronlauge entstehen o-Amino-phenylmercaptan und Oxalsäure, ersteres nachgewiesen nach Kondensation mit Chlor-essigsäure als Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazin vom Schmp. 179°, letztere als Calciumoxalat gefällt.

Diketon und Anilin: Suspensiert man das Diketon (3.6 g) in Eisessig und gibt etwas überschüssiges Anilin (2.3 g) hinzu, so entsteht beim Erwärmen eine klare Lösung, und nach längerem Stehen scheiden sich farblose Krystalle aus, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bei 157–158° schmelzen. Die Substanz gibt beim Kochen mit Alkali Benzthiazol-carbonsäure und Anilin und ist demnach Benzthiazol-2-carbonsäure-anilid.

$C_{14}H_{10}ON_2S$. Ber. N 11.05, Gef. N 10.94.

Abgesehen vom Schmelzpunkt, den Reißert¹⁵⁾ bei 160° angibt, stimmt die Verbindung in allen übrigen Eigenschaften mit dem von Reißert beschriebenen, auf anderem Wege erhaltenen Anilid überein.

Diketon und Phenyl-hydrazin: Die Komponenten, wie oben zusammen erwärmt, liefern Benzthiazol-2-carbonsäure-phenyl-hy-

¹⁵⁾ B. 37, 3729 [1904].

drazid; blaßgelbe Nadeln oder derbe Krystalle aus Eisessig. Schmp. nach vorherigem Erweichen bei 220—222°.

$C_{14}H_{11}ON_2S$. Ber. C 62,38, H 4,12, N 15,64, S 11,91.
Gef. » 61,81, » 4,34, » 15,46, » 11,64.

Die Verbindung löst sich sowohl in konz. Salzsäure als auch in verd. Natronlauge mit gelber Farbe auf.

2,3-Diketo-dihydro-5-methyl-7-chlor-benzo-1,4-thiazin: Wie oben dargestellt. Schmp. 255° (Zersetzung).

$C_9H_8O_2NClS$. Ber. Cl 15,58, S 14,09.
Gef. » 15,31, » 13,94.

2,3-Diketo-dihydro-7,8-benzo-1,4-thiazin: Gelbe Nadeln; der Zersetzungspunkt liegt bei 315°.

$C_{12}H_7O_2NS$. Ber. N 6,12, S 13,99.
Gef. » 6,06, » 13,86.

Einwirkung von Anilin auf Dichlor-keto-thiazine.

2,3-Diketo-dihydro-benzo-1,4-thiazin-2-anil: 11,7 g Dichlor-keto-thiazin, 100 ccm Benzol und 15 g Anilin werden $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen, getrocknet und das entstandene salzsaure Anilin mit Wasser entfernt. Ausbeute 10,5 g. Hellgelbe, glänzende Blättchen aus Essigsäure-anhydrid. Schmp. 254—256°; schwer löslich.

$C_{14}H_{10}ON_2S$. Ber. N 11,05. Gef. N 10,86.

Umlagerung zu Benzthiazol-2-carbonsäure-anilid: Werden 5 g Anil mit 50 ccm Äthylalkohol 5 Stdn. gekocht, so scheiden sich aus der filtrierten Lösung beim Erkalten kleine, schwach gelbe Prismen neben weißen Nadeln ab. Das Produkt schmilzt bei 157—158° und zeigt im Gemisch mit dem aus Diketon und Anilin dargestellten Anilid keine Depression. Denselben Körper erhält man, wenn man das Anil in Eisessig löst und unter tropfenweisem Zusatz von Wasser einige Zeit kocht.

5-Methyl-7-chlor-diketo-thiazin-2-anil: Goldgelbe, glänzende Blättchen oder derbe Krystalle aus Essigsäure-anhydrid, Schmp. 247—248°.

$C_{15}H_{11}O_2N_2ClS$. Ber. N 9,26, Cl 11,72.
Gef. » 9,34, » 11,90.

Konz. Salzsäure löst in der Kälte reichlich mit gelbbrauner Farbe. Gibt man das gleiche Volumen Wasser hinzu und erwärmt, so wird die Lösung farblos, und das Diketon scheidet sich als flockiger Niederschlag ab. Das Filtrat davon enthält salzsaures Anilin. Kocht man das Anil längere Zeit mit Alkohol, so erhält man 4-Methyl-6-chlor-benzthiazol-2-carbonsäure-anilid, farblose Nadeln, die bei 140—141° schmelzen.

$C_{15}H_{11}ON_2ClS$. Ber. C 59,48, H 3,66, N 9,26, Cl 11,72, S 10,59.
Gef. » 58,88, » 3,89, » 9,33, » 12,01, » 10,44.

Denselben Körper erhält man direkt, wenn man die Umsetzung des Dichlor-keto-thiazins mit Anilin in alkoholischer Lösung vornimmt.

7,8-Benzo-diketo-thiazin-2-anil: Schmp. 290—292°. Daraus mit Alkohol oder Essigsäure 6,7-Benzo-benzthiazol-2-carbonsäure-anilid, farblose Nadeln vom Schmp. 202—203°.

Dichlor-keto-thiazin und Phenyl-hydrazin.

[2,3-Diketo-dihydro-benzo-1,4-thiazin]-2-phenyl-hydrazon: 2,3 g Dichlor-keto-thiazin werden mit wenig Alkohol übergossen und mit

einer Lösung von 3.5 g Phenyl-hydrazin in 50 ccm Alkohol unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Das Phenyl-hydrazon, 1.8 g, scheidet sich schon in der Hitze in Form von gelbbraunen glänzenden Blättchen rein aus. Schmp. 270—272° (Zersetzung). Schwer löslich in organischen Mitteln. Lösung in konz. Schwefelsäure braunrot.

$C_{14}H_{11}ON_2S$. Ber. N 15.64, Gef. N 14.93.

Nimmt man an Stelle von Phenyl-hydrazin eine alkoholische Lösung von Hydrazin-Hydrat, so erhält man das Azin in Form eines leuchtend orangeroten Pulvers, das sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe auflöst.

Dichlor-keto-thiazin und Oxy-thionaphthen.

2-[Dihydro-benzo-1.4-thiazin]-2'-[thionaphthen]-indigo (VI): Molekulare Mengen Dichlor-keto-thiazin und Oxy-thionaphthen werden mit der 10-fachen Menge Alkohol oder Eisessig unter Rühren auf dem Dampfbad erwärmt. Schon nach kurzer Zeit ist die Abscheidung des krystallinischen Farbstoffes beendet. Das Produkt ist identisch mit dem von Herzog erhaltenen Kondensationsprodukt aus Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazin mit 2.3-Diketo-dihydro-thionaphthen-2-anil.

Die substituierten Dichlor-keto-thiazine geben ähnliche Farbstoffe, ebenso bei Verwendung von Indoxyl an Stelle von Oxy-thionaphthen.

Höchst a. M., Farbwerke.

81. Kurt Heß und Ernst Meßmer: Erwiderung an Hrn. Wilhelm Traube zu seinen Bemerkungen über Cellulose-Kupfer-Verbindungen.

(Eingegangen am 16. Januar 1923.)

In Heft 1¹⁾ dieses Jahrganges der »Berichte« macht Hr. W. Traube zu unserer Mitteilung²⁾ über Cellulose-Kupfer-Verbindungen einige Bemerkungen, die eine Erwiderung unsererseits erforderlich machen.

Wir hatten aus den hohen Rotationswerten der Cellulose-Kupfer-Lösungen gefolgert³⁾, daß in diesen Lösungen die sonst optisch nahezu inaktiv erscheinende Cellulose mit dem Kupfer eine chemische Verbindung eingeht. Diese Schlußfolgerung stand im Gegensatz zu anderen Autoren, die das Wesen des Lösungsvorganges in Cellulose im Kupferhydroxyd-Ammoniak auf kolloidchemische Vorgänge zurückführen⁴⁾. Durch die Prüfung der Beeinflussung des Drehwertes bekannter Polyoxyverbindungen haben wir einen Chemismus zwischen Polyoxyverbindungen und Kupfer unmittelbar nachweisen können. Für diesen Chemismus kommt selbstverständlich nur Alkoholat-Bindung des Kupfers in Frage, so daß wir für den Typus der Kohlehydrat-Kupfer-Verbindungen folgende Formulierung aufstellten, wobei wir auf nähere Einzelheiten noch nicht eingehen konnten:

¹⁾ B. 56, 268 [1923]. ²⁾ B. 55, 2432 [1922]. ³⁾ B. 54, 834 [1921].

⁴⁾ vergl. z. B. E. Connerade, Bull. Soc. Chim. Belgique 28, 176 [1914], C. 1914, II 317.