

Das Carbonat ist ein weißes Pulver, welches bei 124° sich zu zersetzen beginnt, die *o*-Nitro-benzoyl-Verbindung schmilzt bei 240° (aus Chlorbenzol) unter vorheriger Braunfärbung.

0.0832 g Sbst.: 0.2200 g CO₂, 0.0383 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₃N₂ (332.25). Ber. C 72.26, H 4.85.

Gef. » 72.14, » 5.15.

Konstitutionsbeweis für das Naphtho-tetrahydro-iso-chinolin.

1 g reine Base wurde mit einer Lösung von 1 g Kalihydrat in 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad mit einer konz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, es wurden ungefähr 5 g Kaliumpermanganat (Theorie rund 5.2 g) verbraucht, bis die Rotfärbung bleibend war. Vom Braunstein wurde abfiltriert, das Filtrat angesäuert und eingedampft. Die schwach gelb gefärbte Masse wurde erschöpfend mit absol. Alkohol ausgezogen, der Alkohol abgedampft und das zurückbleibende braune Öl 24 Stdn. in der Bombe mit 3 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser auf 190–200° erhitzt. Die Oxydationsflüssigkeit wurde dann zur Trockne gedampft, mit wasserfreiem Aceton ausgezogen und der Rückstand aus konz. Salpetersäure umkristallisiert, Schmp. 238°, Schmp. der Mellophansäure 237°, Misch.-Schmp. 237–238°. Das verwandte Präparat von Mellophansäure war auf eindeutigen Wege gewonnen.

Frankfurt a. M., Februar 1923.

209. Fritz Mayer und Carl Horst:

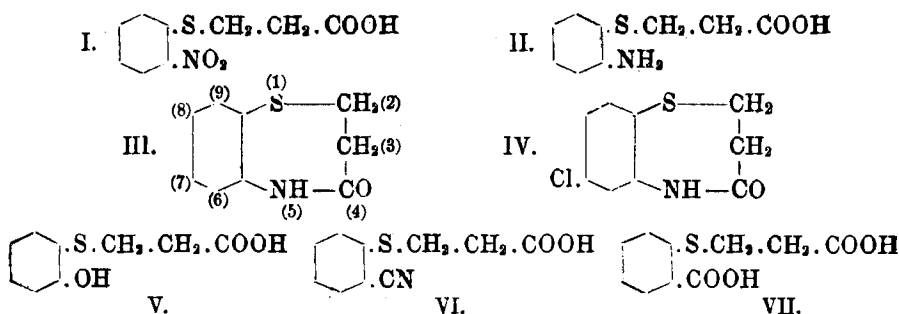
Über siebengliedrige schwefel- und stickstoff-haltige Ringe.

(Eingegangen am 7. April 1923.)

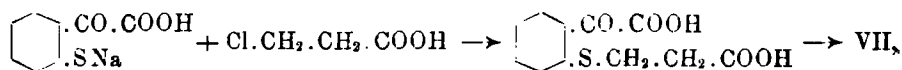
Bei der Einwirkung von Chlor-essigsäure auf *o*-Nitro-thiophenole und nachfolgender Reduktion der entstandenen [Amino-phenyl]-thioglykolsäuren werden Benzo-keto-dihydro-thiazine¹⁾ erhalten. Siebengliedrige Ringe ähnlicher Art sollten entstehen, wenn man an Stelle der Chlor-essigsäure nun β -Chlor-propionsäure anwendet. Die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit durchzuführen, war von dem Besitz ausreichender Mengen β -Chlor-propionsäure abhängig, welche Säure jetzt durch eine von dem einen von uns (Mayer) in Gemeinschaft mit der Firma Röhms & Haas, A.-G., in Darmstadt, geschaffene technische Synthese in ausgezeichnete Reinheit und beliebiger Menge zugänglich ist.

Setzt man β -Chlor-propionsäure in neutraler Lösung mit *o*-Nitro-thiophenolen um, so erhält man die β -[(Nitro-2-phenyl)-thio]-hydracrylsäure (I), welche durch Reduktion in die zugehörige β -[(Amino-2-phenyl)-thio]-hydracrylsäure (II) übergeht. Letztere spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser ab, wobei das Lactam, ein cyclisches Säureamid, entsteht, dem wir den Namen Benzo-keto-hydro-[hepta-1.5-thiazin] (III) beilegen. Die gleiche Abwandlung läßt sich auch mit dem 4-Chlor-2-nitro-thiophenol ausführen, wobei das 7-Chlor-benzo-keto-hydro-[hepta-1.5-thiazin] (IV) erhalten wird.

¹⁾ M. Claasz, B. 45, 751 [1912].



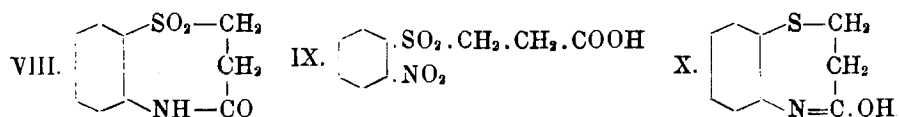
Die Zwischenverbindungen sind durch eine Anzahl von Abkömmlingen festgelegt (vergl. Beschreibung der Versuche), von denen hier nur erwähnt sei, daß die Amino-säure (II) sich durch Diazotieren und Verkochen in die β -[(Oxy-2-phenyl)-thio]-hydracrylsäure (V), wie auch über das Cyanid (VI) in die β -[Phenyl-thio]-hydracryl-carbonsäure-2 (VII) überführen läßt. Die gleiche Säure läßt sich auch durch Vereinigung von Thionaphthenchinon in alkalischer Lösung mit β -Chlor-propionsäure und nachfolgende Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd erhalten:



womit ihre Konstitution einwandfrei feststeht.

Die Neigung der Amino-säure (II) zum Ringschluß ist groß, so geht ihr Chlorhydrat beim Überhitzen über den Schmelzpunkt ebenfalls in das Heptathiazin über, und die Destillation des Äthylesters der genannten Säure führt zum gleichen Produkt. Den Beweis für die angenommene Konstitution des Heptathiazins glauben wir erbracht zu haben durch Analyse, Molekulargewichts-Bestimmung und durch die Aufspaltung der Ringverbindung mit konz. Salzsäure in der Bombe, wobei die Amino-säure (II) zurückgebildet wird.

Das Heptathiazin ist eine farblose, gut krystallisierende Substanz von großer Beständigkeit. Bei vorsichtiger Einwirkung von 30-proz. Wasserstoffsperoxyd gelang die Oxydation des Schwefelatoms, die erhaltene Verbindung nennen wir Benzo-keto-hydro-[hepta-1,5-sulfazon] (VIII).



Zu dieser Verbindung gelangt man auch, wenn man die Säure (I) mit Kaliumpermanganat oxydiert, die erhaltene β -[(Nitro-2-phenyl)-sulfo]-propionsäure (IX) der Reduktion unterwirft und die so gewonnene Amino-säure über den Schmelzpunkt erhitzt. Das Heptasulfazon ist ebenfalls eine farblose Substanz, welche schwach anästhesierende Wirkung zeigt. Sie läßt sich wiederum im Rohr mit Salzsäure zu der Amino-säure aufspalten.

Beide siebengliedrige Ringe sind Austausch-Reaktionen nur wenig zugeeignet. Das Heptathiazin ist in heißer, das Heptasulfazon in kalter Natronlauge löslich, so daß eine tautomere Form, z. B. X in Frage kommt.

Mit Essigsäure-anhydrid in der Hitze entsteht aus II wie aus I ein indentisches Acetylderivat, wie auch aus den entsprechenden kernchlorierten Verbindungen, welchen wir trotz der nicht stimmenden Kohlenstoffwerte der Analysen die Konstitution der acetylierten Amino-säure zuweisen. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß der Ring die Belastung durch die Acetylgruppe nicht mehr erträgt.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von K. Zahn²⁾ ist die Darstellung von mono- und dihalogen-substituierten Abkömmlingen des Keto-dihydro-benzo-thiazins mittels Sulfurylchlorids und die große Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen geschildert worden. Auch in unserem Falle läßt sich durch Behandeln mit Sulfurylchlorid der Eintritt von einem und zwei Chloratomen erreichen. Umfangreiche Versuche haben jedoch über die Stellung des Chloratoms keinen Aufschluß geben können; doch neigen wir zu der Ansicht, daß das Chloratom in Stellung 2 eingetreten ist. In der Monochlorverbindung ist das Chloratom locker gebunden. Die Verbindung ist nämlich nicht beständig gegen Hitze und Alkalien und tauscht beim Erwärmen mit Alkoholen das Chloratom gegen den Alkohol-Rest aus. Ebenso läßt sich auch der Rest der Thioglykolsäure einführen, dagegen gelang bis jetzt nicht die Einführung basischer Reste. Die von Zahn (a. a. O.) beobachtete Ringverengung haben wir nicht erreichen können. Die Dichlorverbindung zeigt die genannten Umsetzungen nicht, bildet aber ein beständiges Natriumsalz. Fast sämtliche Reaktionen sind auch mit dem im Benzolkern chlorierten Thiazin und den Heptasulfazonen ausgeführt worden.

Für die Untersuchung sind Mittel der van't Hoff-Stiftung der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam zur Verwendung gekommen, der auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Beschreibung der Versuche³⁾.

β -[(Nitro-2-phenyl)-thio]-hydracrylsäure.

30.6 g o, o'-Dinitro-diphenyldisulfid⁴⁾ wurden fein gepulvert mit 100 ccm 95-proz. Alkohol auf etwa 60° erwärmt. Hierzu gab man in kleinen Anteilen eine konz. wäßrige Lösung von 14 g kryst. Natriumsulfid und 8 g Ätznatron. Nach eingetretener Lösung wurde mit 500 ccm heißem Wasser versetzt, rasch abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde mit einer Lösung von 25 g β -Chlor-propionsäure in 100 ccm Wasser versetzt, die mit 15 g Natriumcarbonat eben neutralisiert war. Man erhitzte etwa eine Viertelstunde bei 80—90°, wobei Aufhellung der Farbe der Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde filtriert und mit verd. Schwefelsäure vorsichtig bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Der gelbe Niederschlag wurde nochmals in verd. Sodalösung unter Vermeidung starken Erhitzens gelöst und wieder gefällt. Die neue Säure läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren und schmilzt bei 145°, Ausbeute 33 g = 71 %.

0.1286 g Sbst.: 0.2235 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.1325 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 745 mm). — 0.1682 g Sbst.: 0.1765 g BaSO₄.

C₉H₉O₄NS (227.19). Ber. C 47.56, H 3.99, N 6.17, S 14.11.

Gef. » 47.41, » 4.22, » 6.27, » 14.41.

²⁾ B. 56, 578 [1923].

³⁾ Einzelheiten und Analyse der Zwischenverbindungen in der Dissertation von Carl Horst, Frankfurt a. M. 1923. ⁴⁾ J. pr. [2] 66, 551 [1902].

Der Methylester, aus Methylalkohol, Säure und Schwefelsäure dargestellt, schmilzt bei 76° (hellgelbe Nadeln aus Ligroin), der Äthylester, unter Verwendung von Äthylalkohol gewonnen, bildet grüngelbe Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 69°.

β -[(Amino-2-phenyl)-thio]-hydracrylsäure.

4.5 g ($\frac{1}{50}$ Mol.) Nitro-säure wurden in der zur Lösung hinreichenden Menge 25-proz. Ammoniak gelöst und zu einem Gemisch aus $\frac{9}{50}$ Mol. + 10% Ferrosulfat und $\frac{12}{50}$ Mol. + 10% Ammoniak gegeben. Sodann wurde noch etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und vom Eisenoxyd abfiltriert. War das Filtrat durch in Lösung gehaltenes Eisenhydroxyd noch braun gefärbt, so genügte tropfenweiser Zusatz von Wasserstoff-superoxyd und kurzes Aufkochen, um es zu entfernen. Der Eisenoxyd-Niederschlag wurde nochmals mit ammoniakalischem Wasser ausgekocht und die Filtrate nötigenfalls nach der Behandlung mit Tierkohle mit Essigsäure gefällt.

Die Amino-säure fiel zunächst ölig, wurde nach kurzem Stehen in der Kältemischung fest und krystallisiert aus Benzol in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 84°, Ausbeute 2.6 g = 77%.

0.1700 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.1518 g Sbst.: 9.9 ccm N (27°, 762 mm). — 0.1453 g Sbst.: 0.1780 g BaSO₄.

C₉H₁₁O₃NS (197.21). Ber. C 54.78, H 5.62, N 7.1, S 16.3.

Gef. » 55.04, » 5.27, » 7.18, » 16.8.

Das Chlorhydrat wurde durch Lösen reiner Säure in Äther und Einleiten von trockner Salzsäure als eine aus farblosen Nadeln vom Schmp. 189° bestehende Verbindung gewonnen. Die Veresterung der Säure mit Äthylalkohol und Salzsäure führt zu dem Chlorhydrat des Äthylesters, der sich aus mit Salzsäure gesättigtem Alkohol umkrystallisieren läßt und farblose Nadeln bildet, Schmp. 144°. Er dissoziiert mit Wasser, wobei sich der Ester als Öl abscheidet, das nicht destillierbar ist (vergl. später).

β -[(Oxy-2-phenyl)-thio]-hydracrylsäure.

5 g Amino-säure wurden mit 45 ccm Wasser und 6.4 g konz. Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser diazotiert und 48 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wurde mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und die sich nach einiger Zeit im Vakuum abscheidenden Krystalle durch mehrfaches Umkrystallisieren aus thiophen-freiem Benzol von Schmierstoffen befreit. Durch weiteres mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig und später aus Benzol + Ligroin wurde 0.1 g reine, schwach gelbgefärbte Oxy-säure erhalten. Schmp. 86–88°.

20.145 mg Sbst.: 40.57 mg CO₂, 9.51 mg H₂O.

C₉H₁₀O₃S (198.19). Ber. C 54.52, H 5.08.

Gef. » 54.94, » 5.28.

Benzo-keto-hydro-heptathiazin.

4 g trockne reine Amino-säure wurde im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 150° (Thermometer im Bade) begann die Wasserabspaltung. Die Temperatur wurde im Verlauf von $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 190° gesteigert und so bis zur Beendigung der Umsetzung belassen. Das Reaktionsgemisch erstarrte zu einer festen, bräunlichen Masse, die mit Sodalösung gewaschen wurde. Es sind farblose, schönschillernde Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 215–216° (aus Eisessig oder Alkohol). Ausbeute fast quantitativ.

0.1382 g Sbst.: 0.2946 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.1704 g Sbst.: 12 ccm N (29°, 759 mm). — 0.0816 g Sbst.: 0.1076 g BaSO₄. — 0.1756 g Sbst. erniedrigten in 32.73 g Eisessig den Gefrierpunkt um 0.125°.

C₉H₉ONS (179.19). Ber. C 60.3, H 5.06, N 7.82, S 17.8, M 179.

Gef. » 60.52, » 4.96, » 7.99, » 18.1, » 175.

Auch das Chlorhydrat der Amino-säure spaltet bei 190–200° Salzsäure und Wasser ab und geht in das Heptathiazin über, ebenso verhält sich der Ester, den wir (vergl. oben) über das Silbersalz mit Jodäthyl gewannen, beim Destillieren.

Aufspaltung des Benzo-keto-hydro-heptathiazins.

Mit starkem wie mit schwachem Alkali tritt zwar Lösung, aber sofort mercaptan-artiger Geruch ein. Beim vierstündigen Erhitzen von 1 g Heptathiazin in der Bombe mit 10 ccm konz. Salzsäure auf 110° wurde das Chlorhydrat der Amino-säure in schönen Krystallen erhalten, Schmp. 189° (vergl. oben).

β-[(Cyan-2-phenyl)-thio]-hydracrylsäure.

8.6 g Amino-säure wurden mit 10 ccm Wasser und 2½ Mol. Schwefelsäure gelöst und mit 3.8 g Natriumnitrit in 12 ccm Wasser diazotiert. Die eiskalte Diazoniumlösung wurde in eine Kupfercyanür-Lösung aus 18 g Kupfersulfat und 17.5 g Cyankalium eingegossen. Nach einigem Stehen wurde auf dem Wasserbade erwärmt und der entstandene Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgezogen. Die Filtrate wurden mit Chloroform ausgezogen, nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb die neue Säure. Sie läßt sich aus Benzol umkrystallisieren und schmilzt bei 92–93° unter Erweichen bei 87°, Ausbeute 3 g.

0.1717 g Sbst.: 10.7 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₀H₉O₂NS (207.19). Ber. N 6.76, Gef. N 7.03.

β-[Phenyl-2-thio]-hydracryl-carbonsäure-2.

1 g Säure wurde mit 5 ccm konz. Salzsäure 7 Stdn. in der Bombe auf 110° erhitzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden zuerst aus verd. Alkohol, dann aus Eisessig und Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Ausbeute 0.75 g vom Schmp. 190° (weich 185°).

Zu der gleichen Säure kommt man, wenn man 2.96 g Thionaphthenchinon in 10-proz. Sodalösung löst und mit einer wäßrigen Lösung von 2.8 g β-Chlor-propionsäure, die mit 1 g Soda neutralisiert war, versetzt und ½ Stde. auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Es trat Farbumschlag von gelbrot nach farblos ein. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand des Ätherauszuges aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Die Keto-säure bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 138°. Rohausbeute 2.3 g.

0.1973 g Sbst.: 0.3763 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₃S (254.2). Ber. C 51.95, H 3.97.

Gef. » 52.03, » 3.69.

Das Oxim der Säure bildet farblose Nadeln vom Schmp. 92° (aus verd. Methylalkohol).

Die Keto-säure wurde in wenig verd. Natronlauge gelöst und auf 1 g 1 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Die gelb gefärbte Lösung wurde sehr bald farblos. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fiel die oben beschriebene β-[Phenyl-thio]-hydracryl-carbonsäure-2 aus. Der Schmp. lag in Übereinstimmung bei 192–193°. Ausbeute 0.5 g.

0.1362 g Sbst.: 0.2642 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄S (226.19). Ber. C 53.07, H 4.46.

Gef. » 52.92, » 4.59.

2(?)-Chlor-benzo-keto-hydro-heptathiazin.

3 g Heptathiazin wurden so in heißem Benzol gelöst, daß ein kleiner Teil noch ungelöst blieb. Dann wurden durch den Rückflußkühler zu der siedenden Lösung 1.2 g frisch destilliertes Sulfurylchlorid in kleinen Anteilen gegeben. Die lebhafte Reaktion wurde noch durch 5 Min. langes Erhitzen befördert. Beim Erkalten schieden sich farblose Krystalle aus, die rasch aus Benzol umkrystallisiert wurden; sie sind dann schwach gelblich gefärbt. Zers.-Pkt. 138—43°. Ausbeute 2.5 g. Beim Erhitzen der Substanz: Braunfärbung und Chlor-Geruch, mit verd. Natronlauge wird ein gelbes Öl abgeschieden.

0.1972 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 0.1295 g AgCl.

C₉H₈ONSCl (213.64). Ber. C 50.57, H 3.77, Cl 16.6.

Gef. » 49.75, » 3.92, » 16.2.

2(?)-Äthoxy-benzo-keto-hydro-heptathiazin.

2 g des Chlor-Abkömmlings wurden 1/2 Stde. mit 30 ccm 96-proz. Alkohol gekocht. Beim Erkalten schieden sich feine, farblose Nadeln aus, welche aus Benzol umkrystallisiert wurden, Schmp. 172—173°, Ausbeute 2 g.

0.1552 g Sbst.: 0.3352 g CO₂, 0.0791 g H₂O.

C₁₁H₁₃O₂NS (223). Ber. C 59.16, H 5.78.

Gef. » 58.9, » 5.7.

Die in gleicher Weise hergestellte Methoxy-Verbindung bildet farblose Nadeln vom Schmp. 175—176° (aus Benzol).

Das aus einer Umsetzung von Chlor-heptathiazin, in Benzol und Chlorbenzol gelöst, mit Thioglykolsäure entstehende 2(?)-Thioglykolsäurebenzo-keto-heptathiazin schmilzt bei 209—210° (aus heißem Wasser).

2(?)-Dichlor-benzo-keto-hydro-heptathiazin.

Die Chlorierung verlief am besten mit Chlorbenzol als Lösungsmittel. 2 g des Thiazins wurden in der zur Lösung hinreichenden Menge Chlorbenzol gelöst und die erforderliche Menge Sulfurylchlorid zugegeben. Die Umsetzung wurde durch 1/4-stdg. Erhitzen zu Ende geführt. Beim Abkühlen schieden sich farblose Nadeln aus, die aus einer Mischung von Benzol und Chlorbenzol wiederholt umkrystallisiert wurden. Schmp. 254—255°. Mit Alkohol tritt auch bei längerem Erhitzen keine Umsetzung ein.

0.1597 g Sbst.: 0.2613 g CO₂, 0.0316 g H₂O. — 0.2136 g Sbst.: 0.3490 g CO₂, 0.0461 g H₂O. — 0.2418 g Sbst.: 0.2904 g AgCl. — 0.1388 g Sbst.: 0.1579 g AgCl.

C₉H₇ONCl₂S (248.09). Ber. C 43.55, H 2.84, Cl 28.6.

Gef. » 44.64, 41.43, » 2.2, 2.42, » 29.7, 28.14.

Das Natriumsalz entsteht, wenn man die Dichlorverbindung in der berechneten Menge nicht zu verd. Natronlauge löst und erkalten läßt. Farblose Nadeln vom Zers.-Pkt. 135°.

0.2000 g Sbst.: 0.495 g Na₂SO₄.

C₉H₆ONCl₂SNa (270.09). Ber. Na 8.49. Gef. Na 8.02.

Verhalten des Heptathiazins gegen Essigsäure-anhydrid.

1 g der Verbindung wurden mit 3 ccm Essigsäure-anhydrid 5 Min. auf freier Flamme erhitzt, das überschüssige Anhydrid zerstört und das entstandene Öl durch Reiben zum Erstarren gebracht. Farblose lange Nadeln aus heißem Wasser oder Benzol vom Schmp. 87°.

Die gleiche Verbindung entsteht durch Behandeln der β -[(Amino-2-phenyl)-thio]-hydracrylsäure mit Essigsäure-anhydrid.

0.1845 g Sbst.: 0.2950 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.1673 g Sbst.: 8.8 ccm N (23°, 757 mm). — 0.1870 g Sbst.: 0.1836 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ (289.2). Acetylierte Säure. Ber. C 55.21, H 5.48, N 5.86, S 13.4.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ (221.15). Acetyliertes Lactam. » » 59.7, » 6.3, » 6.06, » 14.5.

Gef. » 52.1, » 5.5, » 6.04, » 13.5.

Zahlreiche Wiederholungen der Analysen ergaben kein anderes Ergebnis.

β -[(Nitro-2-phenyl)-sulfo]-hydracrylsäure.

5 g β -[(Nitro-2-phenyl)-thio]-hydracrylsäure wurden in 25 ccm 10-proz. Sodalösung gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer konz. wäßrigen Lösung von 4.6 g Kaliumpermanganat versetzt. Da diese theoretisch erforderliche Menge schnell verbraucht war, wurden noch 3.6 g Kaliumpermanganat in der gleichen Weise zugefügt, worauf die rote Farbe bestehen blieb. Nach der Abtrennung des Braunsteins wurde das Filtrat auf dem Wasserbade auf die Hälfte des Volumens eingengt und die neue Säure mit verd. Schwefelsäure in der Kälte gefällt. Das Filtrat kann noch mit Äther ausgezogen werden. Farblose Blättchen aus Benzol oder Alkohol vom Schmp. 144°, Ausbeute 4 g.

0.1766 g Sbst.: 0.2691 g CO_2 , 0.0501 g H_2O . — 0.1958 g Sbst.: 9.0 ccm N (22°, 756 mm). — 0.1736 g Sbst.: 0.1582 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{NS}$ (259.19). Ber. C 41.7, H 3.5, N 5.4, S 12.37.

Gef. » 41.55, » 3.2, » 5.29, » 12.51.

Der Äthylester (aus Säure und Alkohol mit Schwefelsäure) bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 45°.

Die Säure läßt sich auch durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd (2 g in 20 ccm Eisessig und 80 ccm 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd, 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmen) erhalten.

β -[(Amino-2-phenyl)-sulfo]-propionsäure.

Diese Säure entsteht bei der Reduktion der vorstehenden (2.6 g Nitrosäure in Ammoniak gelöst, reduziert mit 15 g Ferrosulfat und 13 ccm Ammoniak), wie oben, Eindampfen des vom Eisenoxyd befreiten Filtrates, Kochen mit Tierkohle und Fällern mit verd. Essigsäure in Kältemischung. Die Säure wird so als Öl erhalten, das in Chloroform aufgenommen wird und beim Verdunsten des Lösungsmittels zu farblosen Krystallen erstarrt. Farblose Nadeln aus Benzol, Schmp. 105°, Ausbeute 1.5 g.

0.1853 g Sbst.: 0.3220 g CO_2 , 0.0836 g H_2O . — 0.1889 g Sbst.: 10.7 ccm N (24°, 755 mm). — 0.1754 g Sbst.: 0.1835 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$ (229.20). Ber. C 47.14, H 4.84, N 6.10, S 13.99.

Gef. » 47.4, » 5.05, » 6.28, » 14.36.

Das Chlorhydrat (aus der reinen Säure in Äther gelöst, durch Fällern mit trockenem Salzsäuregas) bildet farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 184–186° unter vorherigem Erweichen.

Benzo-keto-hydro-heptasulfazon.

5 g Amino-säure wurden unter den beim Heptathiazin angegebenen Bedingungen über den Schmelzpunkt erhitzt. Die Wasserabspaltung setzte bei 183° ein. Die Temperatur wurde bis auf 210° gesteigert. Das Reaktionsprodukt war stark verharzt und wurde zunächst wiederholt mit Xylol ausgekocht. Die erkaltete Xylol-Lösung ließ Krystalle fallen, die

mehrfach aus Nitro-benzol und zuletzt aus Wasser umkrystallisiert wurden. Farblose Nadeln vom Schmp. 246—247°, Ausbeute 0.1 g.

Bessere Ausbeuten wurden erzielt, wenn 5 g Benzo-keto-hydro-heptathiazin in 18 ccm Eisessig heiß gelöst und mit 8 ccm Wasserstoffsuperoxyd in kleinen Anteilen versetzt wurden, so daß die Temperatur 70° nicht überschritt. Es trat ein Farbumschlag von braunrot nach gelbrot ein. Sodann wurde mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit wenig Aceton gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 3 g, Schmp. ebenfalls 246—247°.

0.2128 g Sbst.: 0.4009 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 7.5 ccm N (17°, 749 mm). — 0.1493 g Sbst.: 0.1685 g BaSO₄.

C₉H₉O₃NS (211.18). Ber. C 51.16, H 4.29, N 6.63, S 15.2.

Gef. » 51.4, » 4.23, » 6.67, » 15.5.

Aufspaltung des Benzo-keto-hydro-heptasulfazons: 1 g Heptasulfazon wurde mit 5 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. in der Bombe bei 125° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde zur Trockne gedampft und das zurückbleibende Chlorhydrat der Amino-säure mit dem vorstehend beschriebenen als identisch befunden.

β-[(2-Nitro-4-chlor-phenyl)-thio]-hydracrylsäure.

Die Kondensation von 13 g wie oben reduzierten Dichlor-dinitro-diphenyldisulfids⁵⁾ mit 7 g β-Chlor-propionsäure, welche in der gleichen Weise wie bei der [Nitro-phenyl-thio]-hydracrylsäure beschrieben durchgeführt wurde, ergibt die neue Säure, welche aus hellgelben Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 158—159° besteht, Ausbeute 10 g = 64 %.

0.1878 g Sbst.: 0.2854 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.2780 g Sbst.: 13 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1990 g Sbst.: 0.1760 g BaSO₄.

C₉H₈O₄NClS (261.64). Ber. C 41.3, H 3.08, N 5.36, S 12.25.

Gef. » 41.46, » 3.19, » 5.45, » 12.14.

Der Äthylester bildet hellgelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 77°.

β-[(2-Amino-4-chlor-phenyl)-thio]-hydracrylsäure.

Diese Säure entsteht bei der Reduktion der vorstehenden mit Eisensulfat und Ammoniak, wie oben beschrieben. Sie bildet derbe, farblose Nadeln aus Benzol vom Schmp. 90°, unter Erweichen bei 88°.

0.1730 g Sbst.: 0.2972 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 5.7 ccm N (17°, 749 mm).

C₉H₁₀O₂NClS (231.66). Ber. C 46.64, H 4.35, N 6.05.

Gef. » 46.87, » 4.65, » 5.8.

Das Chlorhydrat, aus der in Äther gelösten Säure mit trockenem Chlorwasserstoff erhalten, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 162—163°. Es spaltet beim Erhitzen Wasser und Salzsäure ab und geht in das Lactam über.

7-Chlor-benzo-keto-hydro-heptathiazin.

5 g Amino-säure wurden nach der bereits beschriebenen Methode über den Schmelzpunkt erhitzt. Die Wasserabspaltung beginnt bei 120° und wird durch langsames Steigern der Temperatur auf 165° in 2 Stdn. zu Ende geführt. Farblose Nadeln, aus Alkohol oder Eisessig, vom Schmp. 217°. Ausbeute fast quantitativ.

0.1590 g Sbst.: 0.2960 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1380 g Sbst.: 7.5 ccm N (14°, 750 mm). — 0.1511 g Sbst.: 0.1633 g BaSO₄. — 0.1886 g Sbst.: 0.1259 g AgCl.

C₉H₈ONClS (213.64). Ber. C 50.57, H 3.78, N 6.56, S 15.01, Cl 16.6.

Gef. » 50.79, » 4.09, » 6.38, » 14.85, » 16.51.

⁵⁾ Blanksma, C. 1902, 1417.

Durch Aufspalten in der Bombe, wie oben beschrieben, wird die Aminosäure zurückerhalten.

Beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid wurde die gleiche Beobachtung gemacht wie bei dem chlorfreien Heptathiazin. Sowohl aus der Aminosäure (2 g mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid) wie aus dem Chlor-thiazin (2 g mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid) wurden identische farblose Nadeln vom Schmp. 112—113° bzw. 116° (Misch-Schmp. 112°) erhalten.

0.2112 g Sbst.: 0.3752 g CO₂, 0.1212 g H₂O (Analysenmaterial aus dem Lactam). —
0.1058 g Sbst.: 0.1916 g CO₂, 0.0397 g H₂O (Analysenmaterial aus der Aminosäure).

C₁₁H₁₂O₂NCIS (273.69). Acetylierte Säure. Ber. C 48.25, H 4.42.

C₁₁H₁₀O₂NCIS (255.66). Acetyliertes Lactam. » » 51.65, » 3.94.

Aus dem Lactam. Gef. » 48.46, » 6.4.

Aus der Säure. » » 49.4, » 4.2.

2(?)·7-Dichlor-benzo-keto-hydro-heptathiazin.

3 g Heptathiazin wurden in einer Mischung von Benzol und Chlorbenzol heiß gelöst und mit 0.9 g Sulfurylchlorid unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten schieden sich farblose Nadeln ab, die aus Chlorbenzol umkrystallisiert wurden, Zers.-Pkt. 207°, unter Gelbfärbung bei 170°. Die Verbindung konnte nicht rein dargestellt werden, da ein geringer Überschuß von Sulfurylchlorid daneben zweifach chlorierte Verbindung entstehen läßt, geringere Mengen aber nicht völlig chlorieren.

0.1274 g Sbst.: 0.2067 g CO₂, 0.0411 g H₂O.

C₉H₇ONS Cl₂ (248.09). Ber. C 43.55, H 2.84.

Gef. » 44.53, » 3.61.

Bei der Behandlung mit Alkohol in der Hitze entsteht das 2(?)·Äthoxy-7-chlor-benzo-keto-hydro-heptathiazin vom Schmp. 180°, farblose Nadeln aus Benzol.

0.1536 g Sbst.: 0.2853 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂NS Cl (257.69). Ber. C 51.25, H 4.69.

Gef. » 50.67, » 4.69.

β-[(2-Nitro-4-chlor-phenyl)-sulfo]-propionsäure.

Diese Verbindung entsteht bei der Oxydation der Nitro-thiosäure in Sodalösung mit Permanganat, wie bei der Nitro-sulfo-propionsäure oben beschrieben. Es sind farblose Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 183—184°.

0.2081 g Sbst.: 0.2829 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.2340 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 749 mm).

C₉H₈O₆NS Cl (293.63). Ber. C 36.79, H 2.75, N 4.77.

Gef. » 37.09, » 3.09, » 4.86.

7-Chlor-benzo-keto-hydro-heptasulfazon.

1 g Chlor-thiazin wurde in 6 ccm Eisessig gelöst und mit 4 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd langsam angewärmt, bis die Reaktion in Gang kam. Nach Verlauf von 1 Stde. war die Oxydation beendet. Die Masse wurde mit dem halben Volum Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen Krystalle aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 269°, unter Erweichen bei 260°, Ausbeute nahezu quantitativ.

0.1201 g Sbst.: 0.1944 g CO₂, 0.0374 g H₂O. — 0.1139 g Sbst.: 5.7 ccm N (13°, 750 mm).

C₉H₈O₆NS ClS (245.64). Ber. C 43.99, H 3.28, N 5.7.

Gef. » 44.16, » 3.49, » 5.69.

Frankfurt a. M., Februar 1923.