

245. K. Fries und G. Brothuhn: Über Abkömmlinge des Benzo-4,5-isothiazols.

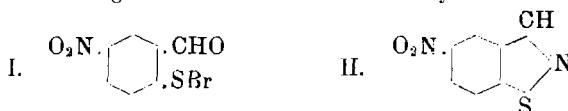
Vorläufige Mitteilung; aus dem Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig  
(Eingegangen am 26. April 1923.)

In der Heidelberger Chemischen Gesellschaft hat vor einiger Zeit Hr. R. Stollé über Verbindungen des Benzo-isothiazols berichtet<sup>1)</sup>), die er durch Behandeln des Thionaphthenchinons in stark ammoniakalischer Lösung mit Perhydrol erhielt.

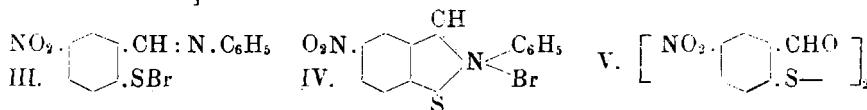
Wir sind ebenfalls seit längerer Zeit mit dem Studium der Benzo-isothiazol-Verbindungen beschäftigt. Sie interessieren uns vor allem im Hinblick auf die Untersuchungen des einen von uns über den Vergleich bicyclischer Verbindungen mit Naphthalin<sup>2)</sup>.

In das Gebiet der bisher unbekannten Benzo-isothiazole sind wir mit Hilfe von Aryl-schwefelhalogeniden eingedrungen, die in Nachbarschaft zum Schwefel eine Aldehydo- oder Ketogruppe enthalten. Werden diese mit Ammoniak behandelt, so bleibt die Umsetzung nicht auf den Austausch des Halogens gegen die Aminogruppe beschränkt, sondern es bilden sich unter Austritt von Wasser Verbindungen, die zur Klasse der Benzo-isothiazole gehören.

Aus dem Aldehydo-2-nitro-4-[phenyl-schwefelbromid] (I) z. B. erhält man mit Ammoniak das Nitro-5-[benzo-4',5'-isothiazol] (II). Die Einwirkung von Anilin auf das Aryl-schwefelbromid führt zu



einer Verbindung  $C_{13}H_9O_2N_2BrS$ ; es sind hiernach die reagierenden Stoffe unter Austritt von 1 Mol. Wasser zusammengetreten, und man wird von vornherein für das Reaktionsprodukt die Formel III in Frage zu ziehen haben. Diese kann aber nicht richtig sein, denn die Verbindung zeigt nicht mehr das Verhalten eines Aryl-schwefelbromids; sie tritt z. B. mit Anilin oder *N*-Dimethyl-anilin nicht in Reaktion. Andererseits hat sie salzartige Eigenschaften, die bei dem prächtig krystallisierenden Chlorid noch schärfer hervortreten. Es löst sich etwas in Wasser und leicht in verd. Säuren. Zweifellos liegt eine Verbindung von der Formel IV mit 5-wertigem Stickstoff vor, die wir als (*N*-)Phenyl-2-nitro-5-[benzo-4',5'-isothiazoliumbromid-2] bezeichnen.



Von den Nitroverbindungen ausgehend, sind auf dem Wege über die Amine eine Reihe von Abkömmlingen des Benzo-isothiazols darstellbar.

Beschreibung der Versuche.

Dialdehydo-2,2'-dinitro-4,4'-(diphenyl-disulfid) (V): Zu einer Lösung von 17 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Chlor-2-nitro-5-benzaldehyd<sup>3)</sup> in 50 ccm

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 36, 159 [1923].

<sup>2)</sup> Fries, A. 389, 305 [1912], 404, 50 [1914]. Diese Untersuchungen, die aus äußeren Gründen lange Jahre ruhen mußten, werden jetzt fortgeführt.

<sup>3)</sup> Erdmann, A. 272, 153.

Alkohol fügt man eine Lösung von Natriumdisulfid, die aus 24 g ( $1/10$  Mol.) krystallisiertem Natriumsulfid und 3.2 g Schwefel bereitet ist. Die Reaktion setzt rasch ein und verläuft stürmisch. Das sich ausscheidende Disulfid wird nach dem Absaugen zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 13 g. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, nur in siedendem Nitro-benzol löst sie sich leicht und krystallisiert daraus beim Erkalten in derben, schwach gelb gefärbten Nadelchen, Schmp. 256°.

0.1346 g Sbst.: 0.2272 g  $\text{CO}_2$ , 0.0261 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1102 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1302 g Sbst.: 0.1659 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ . Ber. C 46.15, H 2.19, N 7.69, S 17.58.  
Gef. » 46.04, » 2.22, » 7.61, » 17.50.

Wird von verd. Natronlauge nicht angegriffen; auf Alkohol-Zusatz löst sich das Disulfid in der Lauge mit dunkelroter Farbe, dabei tritt aber Zersetzung ein. Erhitzt man das Disulfid trocken im Reagensrohr, so zerstetzt es sich explosionsartig unter Feuererscheinung.

**Aldehydo-2-nitro-4-[phenyl-schwefelbromid] (I):** Die Spaltung des Disulfids mit Brom erfolgt nur schwer. Man muß mit einem großen Überschuß von Brom lange erhitzen. 5 g reines Disulfid werden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff verteilt, 5 ccm Brom hinzugegeben und das Ganze im Bombenofen 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Der nach 12-stdg. Stehen ausgeschiedene Krystallbrei wird abgesaugt und aus reinem, trocknem Benzol umkrystallisiert. Lanzzettförmige Krystalle oder blumenkohl-artige Gebilde, Schmp. 171°. Läßt sich auch aus Eisessig umkrystallisieren. In Benzin ziemlich schwer löslich.

0.1667 g Sbst.: 0.1188 g Ag Br.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{NBrS}$ . Ber. Br 30.50. Gef. Br 30.34.

An feuchter Luft erleidet das Bromid langsam Veränderung. Dabei entsteht eine in Benzol schwer lösliche Verbindung. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist hellrot gefärbt, beim Erwärmen wird sie rotviolett. In Natronlauge löst sich die Verbindung unter Zersetzung mit tiefroter Farbe.

**Aldehydo-2-nitro-4-dimethylamino-4'-[diphenyl-sulfid],  $(\text{CHO})^2(\text{NO}_2)^4, \text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{S.C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)^2$ :** Eine Lösung von 2.6 g des vorher beschriebenen Schwefelbromids in 26 ccm Benzol wird mit 2.4 g N-Dimethyl-anilin versetzt. Das rote Reaktionsprodukt scheidet sich sofort aus. Nach dem Abgießen des Benzols wird der schnierige Rückstand mit etwas Alkohol verrieben, wodurch er krystallinische Beschaffenheit annimmt. Zur Gewinnung des reinen Sulfids verreibt man die Krystalle mit 10 ccm konz. Salzsäure, fügt nach und nach 30 ccm Wasser hinzu, erwärmt und filtriert von Unglelöstein ab. In dem säure-untlöslichen Rückstand liegt das oben beschriebene Disulfid vor. Aus dem Filtrat fällt man mit Ammoniak das rote, freie Amin wieder aus, filtriert es ab und krystallisiert es aus Eisessig um. Gelbrote, derbe, prismatische Krystalle, Schmp. 164°. Läßt sich aus Alkohol, Eisessig und Benzol gut umkrystallisieren; ist in Benzin schwer löslich.

0.1480 g Sbst.: 0.3201 g  $\text{CO}_2$ , 0.0615 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1862 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 752 mm). — 0.1449 g Sbst.: 0.1105 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 59.58, H 4.58, N 9.25, S 10.45.  
Gef. » 59.02, » 4.65, » 9.28, » 10.47.

Aus der Lösung des roten Amins in konz. Salzsäure schieden sich allmählich würfelförmige Krystalle des farblosen salzauren Salzes ab, das bei 197° unter

Zersetzung schmilzt und durch Wasser bereits wieder in Salzsäure und Amin zerlegt wird. Gegen Alkali ist die Verbindung beständig.

**Nitro-5-[benzo-4',5'-isothiazol] (II):** Die mit konz. wäßrigen Ammoniak versetzte Benzol-Lösung des Aldehydo-nitro-phenylschwefelbromids (I) erhitzt man kurze Zeit zum Sieden, dunstet hiernach das Benzol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, verreibt ihn mit wenig Alkohol, bis er krystallinisch wird und saugt ihn ab. Man reinigt das Reaktionsprodukt durch Umkristallisieren aus verd. Eisessig, aus Alkohol oder aus Benzin. Farblose Nadeln, Schmp. 149°. In Benzol leicht, in Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht, in Benzin mäßig löslich.

0.1075 g Sbst.: 0.1849 g CO<sub>2</sub>, 0.0208 g H<sub>2</sub>O. — 0.1276 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 756 mm). — 0.1448 g Sbst.: 0.1858 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 46.67, H 2.22, N 15.56, S 17.78.  
Gef. » 46.92, » 2.16, » 15.72, » 17.62.

Die Isothiazol-Verbindung löst sich in konz. starken Säuren. Von verd. Natronlauge wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Fügt man aber gleichzeitig Alkohol zu und erwärmt, so geht sie mit blutroter Farbe in Lösung; beim Ansäuern fallen Zersetzungspprodukte aus.

**(N-)Phenyl-2-nitro-5-[benzo-4',5'-isothiazoliumbromid-2] (IV):** 2.6 g Aldehydo-nitro-phenylschwefelbromid (I) löst man in 26 ccm reinem Benzol und gibt 0.93 g frisch destilliertes, reines Anilin hinzu. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in feinen Kräckchen aus, die schwach gelb gefärbt sind. In Alkohol und in Eisessig sind sie mäßig löslich, in Benzol sehr schwer. Da die Verbindung bei längerem Kochen mit Alkohol oder Eisessig allmählich Zersetzung erleidet, reinigt man sie durch mehrmaliges Ausziehen mit siedendem Benzol und darauf folgendes kurzes Auskochen mit wenig Alkohol. Beim Erhitzen verkohlt die Verbindung bei etwa 240°. In konz. Bromwasserstoffsäure löst sie sich, wenn auch schwer, ohne Veränderung.

0.1152 g Sbst.: 0.1936 g CO<sub>2</sub>, 0.0249 g H<sub>2</sub>O. — 0.1141 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 738 mm). — 0.0503 g Sbst.: 0.0282 g Ag Br. — 0.1257 g Sbst.: 0.0923 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>BrS. Ber. C 46.29, H 2.67, N 8.31, Br 23.73, S 9.49.  
Gef. » 45.85, » 2.42, » 8.58, » 23.86, » 10.08.

Kocht man das Bromid mit konz. Salzsäure, so erhält man das leichter lösliche und viel besser krystallisierende

**(N-)Phenyl-2-nitro-5-[benzo-4',5'-isothiazoliumchlorid-2].**

2 g des Bromids kocht man mit 100 ccm konz. Salzsäure, bis alles in Lösung gegangen ist, was etwa 1 1/2 Stde. dauert. Aus der Lösung scheidet sich das Chlorid in schwach hellgelb gefärbten, scindglänzenden, feinen, länglichen, prismatischen Kräckchen aus, die unter Zersetzung gegen 228° schmelzen.

0.1223 g Sbst.: 0.2381 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O. — 0.1045 g Sbst.: 9 ccm N (18°, 742 mm). — 0.1094 g Sbst.: 0.0522 g Ag Cl. — 0.1231 g Sbst.: 0.1020 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClS. Ber. C 53.42, H 3.08, N 9.59, Cl 12.13, S 10.95.  
Gef. » 53.11, » 3.12, » 9.86, » 11.80, » 11.38.

Das Halogensilber wurde auf Abwesenheit von Bromsilber geprüft.

Bromid und Chlorid zeigen das gleiche chemische Verhalten. Von konz. Schwefelsäure werden sie unter Abspaltung von Halogenwasserstoff mit gelber Farbe gelöst. Mit Natronlauge geben sie eine dunkelrote Lösung, aus der beim Ansäuern sich nichts ausscheidet. Mit Ammoniak und mit Natriumacetat entsteht eine gelbe Verbindung, mit deren Untersuchung wir

noch beschäftigt sind. Erhitzt man die in Benzol aufgeschlämmten Halogenide mit *N*-Dimethyl-anilin, so tritt keine Veränderung ein.

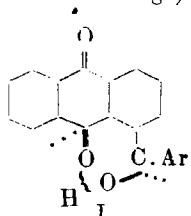
Das Chlorid ist in Wasser von gewöhnlicher Temperatur etwas löslich. Kocht man es mit Wasser, so tritt unter Trübung der Lösung Zersetzung ein. Von verd. Salzsäure (2-*n*.) wird es beim Erwärmen leicht in Lösung gebracht, aus der es sich beim Erkalten unverändert wieder ausscheidet.

**246. Roland Scholl, Heinrich Dehnert und Hans Semp: Über eine neue Klasse von freien organischen Radikalen (4. Mitteilung<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 26. April 1923.)

Unsere Kenntnisse von den 1-Aroyl-oxanthronylen, für die in der 2. Mitteilung<sup>2)</sup> die innenkomplexe Hydroketyl-Formel (I) abgeleitet worden



ist, sind fast ausschließlich durch Beobachtungen an dem verhältnismäßig leicht zugänglichen 1-[*p*-Chlor-benzoyl]-oxanthronyl gewonnen worden. Nachdem in der Dehydrierung bzw. Disproportionierung der 1-Aroyl-anthrachinone durch Salzsäure ein guter Weg zur Darstellung der neuen Radikale in reiner Form und mit annehmbaren Ausbeuten aufgefunden war<sup>3)</sup>), konnten wir dazu übergehen, die Oxanthronyl-Chemie durch

Darstellung von weiteren Vertretern dieser Körperklasse in reinem Zustande auf breitere Grundlage zu stellen. Wir haben ausgehend von den 1-Aroyl-anthrachinonen das Benzoyl-, *p*-Toluyl-, *m*-Xyloyl-, *p*-Anisoyl-, [*p*-Phenyl-benzoyl]- und  $\alpha$ -Naphthoyl-oxanthronyl in reinem krystallisierten Zustande bereitet und untersucht, und bei allen die charakteristischen Merkmale der Oxanthronyle wiedergefunden.

**1. Die 1-Aroyl-anthrachinone.**

Bei der Darstellung dieser Ketone aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid<sup>4)</sup> nach der Friedel-Craftschen Reaktion macht sich das zuerst von Scholl und v. Seybel<sup>5)</sup>, dann von Schaar-schmidt<sup>6)</sup> beobachtete Auftreten blauer, in alkalischer Wasser kolloidal löslicher Nebenprodukte unangenehm bemerkbar. Diese Nebenprodukte konnten hierbei in reiner Form nicht gefaßt werden, bestehen aber zweifellos aus Oxanthronylen, da sie mit diesen die charakteristischen Eigenschaften gemeinsam haben. Kohlenwasserstoffe lösen zumeist mit rot- bis blauvioletter Farbe und roter Fluorescenz, Alkohole und andere hydroxyl-haltige Lösungsmittel mit blauer Farbe, Brom und Chromsäure wirken sofort, Sonnenlicht rasch entfärbend auf die Lösungen ein. Die Bildung dieser färbenden Nebenprodukte wird verursacht durch die dehydrierende Wirkung des wasserfreien Aluminiumchlorids auf aromatische Kerne, die Scholl und Seer<sup>7)</sup>, später Pummerer und Binapfls<sup>8)</sup> in zahlreichen

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung: B. 56, 1065 [1923]. <sup>2)</sup> B. 56, 918 [1923]. <sup>3)</sup> B. 56, 1072 [1923].

<sup>4)</sup> Anthrachinon-1-carbonsäure und -1-carbonsäurechlorid nach Schaar-schmidt, A. 405, 115 [1914], bzw. B. 48, 834 [1915].

<sup>5)</sup> Otto Carl von Seybel's Dissertation, Graz 1913. <sup>6)</sup> B. 48, 833 ff. [1915].

<sup>7)</sup> A. 394, 138 [1912]; letzte Mitteilung zu diesem Thema: B. 55, 330 [1922].

<sup>8)</sup> B. 54, 2768 [1921].