

Die Bedeutung dieser bei den Diacetbernsteinsäureestern ermittelten Verhältnisse für das Tautomerieproblem ist leicht verständlich.

Man wird annehmen dürfen, dass sich die *flüssigen* tautomeren Verbindungen, wie z. B. der Acetessigester, die Blausäure, das 3(5)-Methylpyrazol u. s. w. in den meisten Fällen in dem gleichen Zustande befinden, wie er experimentell für die geschmolzenen Diacetbernsteinsäureester nachgewiesen werden konnte, dass diese flüssigen tautomeren Substanzen also *Gemische der desmotropen Formen* darstellen.

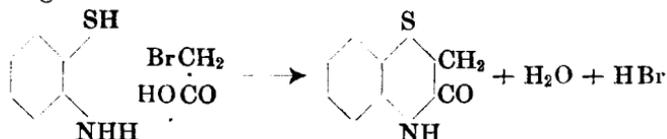
Die Trennung der Bestandtheile dieser Gemische dürfte schwierig sein und könnte höchstens bei niedrigen Temperaturen gelingen.

Den *festen* tautomeren Substanzen wird man nach den in den letzten Jahren gewonnenen Erfahrungen stets eine bestimmte Constitution zuerkennen müssen, und es ergibt sich die Forderung, die *Structur* der bekannten Formen festzustellen und die noch fehlenden isomeren (desmotropen) Formen zu fassen. Letzteres dürfte nur in den Fällen gelingen, in denen die Umwandlungsgeschwindigkeiten der unbekannt Formen im Schmelzfluss und in Lösungen nicht allzu gross sind.

426. Oskar Unger und G. Graff: Ueber die Einwirkung α -bromirter Säuren und Ketone auf *o*-Aminothiophenol.

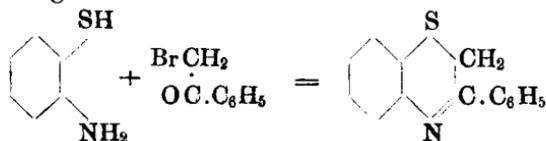
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingeg. am 1. Octbr.; mitgeth. in d. Sitzung v. 11. Octbr. durch Hrn. O. Piloty.)

In dieser Zeitschrift (30, 607) wurde bereits kurz über Versuche zur Darstellung von Benzo-*p*-thiazinen berichtet. Es waren hierzu drei Wege beschritten worden. Die Condensation von *o*-Aminothiophenol mit Bromessigsäure zunächst lieferte eine Verbindung von der Zusammensetzung C_8H_7NOS , für welche gemäss folgender Reaktionsgleichung:

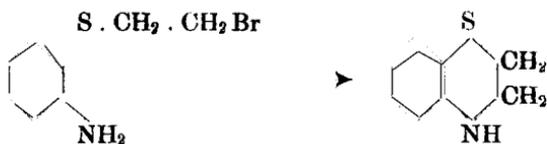


die Formel eines β -Ketodihydrobenzo-*p*-thiazins angenommen wurde.

Es konnte sodann am Beispiel des ω -Bromacetophenons gezeigt werden, dass auch bromirte Ketone mit *o*-Aminothiophenol unter Sechsringsbildung in Reaction treten:



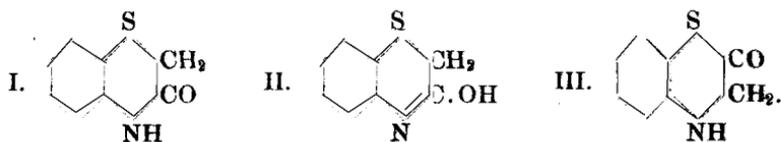
Endlich bezweckten zahlreiche Versuche, durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Aminothiophenol zu dem Bromäthyläther der letzten Base zu gelangen und letztere durch geeignete Mittel in das Dihydrobenzo-*p*-thiazin überzuführen:



Was vor allem die letzte Reaction betrifft, so scheiterten unsere weiteren Bemühungen an dem unerwartet complicirten Verlauf der Condensation. Auch bei Anwendung von Aethylenchlorhydrin, das von Knorr¹⁾ mit Erfolg zur Synthese des analogen Dihydrobenzo-*p*-oxazins (Phenmorpholins) angewandt worden war, hatten wir kein grösseres Glück. Es entstand jedesmal ein Gemenge primärer, secundärer und tertiärer Basen, aus dem sich weder durch Destillation, noch durch die gebräuchlichen Trennungsmethoden ein einheitlicher Körper gewinnen liess²⁾.

Hingegen gelang es uns, zu zeigen, dass in der Einwirkung α -bromirter Fettsäuren auf *o*-Aminothiophenol eine allgemeine Methode zur Darstellung von Homologen des Ketodihydrobenzo-*p*-thiazins vorliegt. α -Brompropionsäure, α -Brombuttersäure und Phenylbromessigsäure lieferten auf diesem Weg Verbindungen, die sich in Zusammensetzung, Krystallform und Reactionen dem Ketodihydrobenzo-*p*-thiazin analog verhielten.

Was die Constitution des letzteren selbst anlangt, so konnten demselben nach Analyse und Bildungsweise ausser der bereits vorgeschlagenen (I) noch zwei andere Formeln (II, III) zukommen:

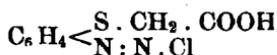


Nun wird aber die Formel III durch das Verhalten gegen salpetrige Säure ausgeschlossen. Concentrirte Salzsäure löst nämlich das Ketodihydrobenzo-*p*-thiazin auf. Versetzt man diese Lösung mit

¹⁾ Diese Berichte 22, 2096.

²⁾ Die Einzelheiten dieser Versuche siehe in der Dissertation von G. Graff, Tübingen 1897.

wenig Natriumnitrit, so erhält man eine kuppelfähige Diazolösung, indem unter Aufspaltung des Ringes die Verbindung



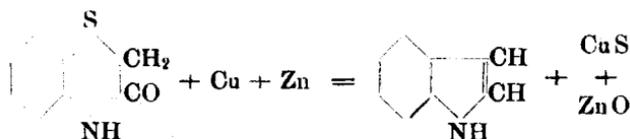
gebildet wurde. Nach Formel III läge aber ein Derivat des Methyl-anilins vor, das mit salpetriger Säure nicht in dieser Weise reagieren könnte.

Kochende Kalilauge ist ebenfalls im Stande, den Ring zu sprengen, unter Bildung von *o*-aminophenylthioglycolsäurem Kali.

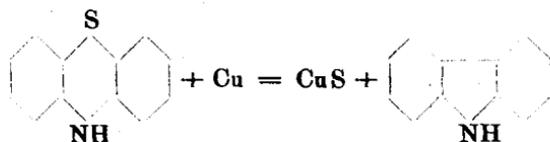
Eine Entscheidung zwischen Formel I und II kann füglich nicht getroffen werden, zumal da die vorliegende Verbindung gegen Essigsäureanhydrid und Jodmethyl sich völlig passiv verhält. Auch mit Diazomethan konnte kein Methylproduct gewonnen werden. Dieses einigermassen auffällige Verhalten erinnert an das von Fritzsche¹⁾ durch Reduction von *o*-Nitrophenoxylessigsäure erhaltene analoge Ketodihydrobenzo-*p*-oxazin, das sich nach L. Duparc²⁾ ebenfalls weder methylieren noch acetylieren lässt.

Die Phosphorchloride wirken auf Ketodihydrobenzo-*p*-thiazin, auch in benzolischer Verdünnung, unter Bildung complicirter blauvioletter Farbstoffe. Ein zu erwartendes Chlorbenzo-*p*-thiazin, das bei geeigneter Reduction zu einem sauerstofffreien Benzothiazin, der Muttersubstanz der vorliegenden Körper, hätte führen können, konnte nicht aufgefunden werden.

Durch Einwirkung von erhitztem Kupferzinkstaub erhielten wir aus der beschriebenen Verbindung in geringer Ausbeute Indol nach folgender Gleichung:



Diese Reaction hat in der von Goske³⁾ aufgefundenen Bildung von Carbazol aus Thiodiphenylamin ihr Analogon:



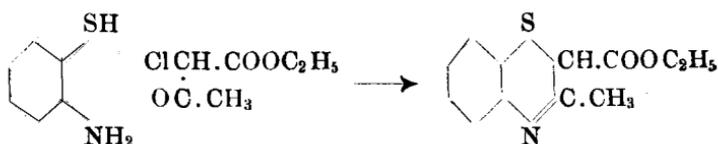
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 288.

²⁾ Diese Berichte 20, 1942.

³⁾ Diese Berichte 20, 233.

Für das bereits früher beschriebene Reactionsproduct aus Amino-*thiophenol* und ω -Bromacetophenon konnte, nachdem im Epichlorhydrin ein geeignetes Lösungsmittel gefunden war, die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NS$ endgültig festgestellt werden. Die in gelben Würfeln krystallisierende Verbindung zeigt eine auffällige Beständigkeit gegen Säuren, Salpetrigsäure und organische Reagentien, und gerade dieses Verhalten spricht dafür, dass ihr die Constitution eines Phenylbenzo-*p*-thiazins zukommt.

Es war zu erwarten, dass α -Chloracetessigester als Carbonsäureester des Chloracetons eine analoge Verbindung liefern würde:

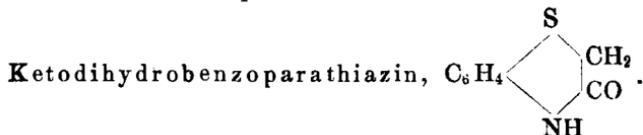


Das Reactionsproduct stimmte auch in der Zusammensetzung $C_{13}H_{11}NSO_2$ und in der gelben Färbung mit dieser Annahme überein. Bedenken erregte jedoch die leichte Zersetzlichkeit der Verbindung; ob dies nun auf eine verschiedene Constitution oder auf einen lockernden Einfluss der Carboxäthylgruppe in α -Stellung zurückzuführen ist, bleibt eine offene Frage. Schon concentrirte Salzsäure sprengt den Ring, was daraus hervorgeht, dass die salzsaure Lösung mit Natriumnitrit eine Fällung von Phenylendiazosulfid giebt, welche die Anwesenheit freien Aminothiophenols anzeigt. Mehrstündiges Erwärmen mit Phenylhydrazin führt eine vollständige Veränderung der Substanz herbei; es entstehen zwei Substanzen vom Schmp. 93° und 157° , von denen die eine als Diaminodiphenyldisulfid, $(H_2N.C_6H_4.S)_2$, die zweite als 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolom erkannt wurde. Letzteres hat Schönbrodt ¹⁾ als Einwirkungsproduct des Phenylhydrazins auf α -Chloracetessigester isolirt; es war also auch in unserem Fall durch Vereinigung von Phenylhydrazin mit dem Acetessigesterbruchstück entstanden.

Eine andere Spaltung erleidet das Condensationsproduct des α -Aminothiophenols mit Chloracetessigester beim Kochen mit concentrirter Kalilauge. Es entsteht hierbei neben Aminothiophenol das Kaliumsalz einer schön krystallisierenden, schwefel- und stickstofffreien Säure vom Schmp. 159° , deren vorläufige Analyse die empirische Formel C_8H_8O ergab. Es ist wahrscheinlich, dass diese Säure identisch ist mit Isodehydracetsäure, $C_8H_8O_4$, für welche der Schmp. 155° angegeben wird.

¹⁾ Ann. d. Chem. 253, 192.

Experimentelles.



Der schon früher ¹⁾ beschriebene Körper entsteht auch durch Einwirkung von Chloressigester auf Aminothiophenol, jedoch mit geringerer Ausbeute, als bei Anwendung von Bromessigsäure. Die Versuche wurden in der Absicht angestellt, das Zwischenproduct, $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ S \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$, zu fassen. Es zeigte sich jedoch, dass unter keinen Bedingungen die Abspaltung von Alkohol verhindert werden kann. Molekulare Mengen von Chloressigester und Aminothiophenol mischten sich ohne merkliche Reaction. Nach 12-stündigem Stehen war jedoch die ganze Flüssigkeit zu einer Krystallmasse erstarrt, die nach dem Abpressen sofort reines Ketodihydrobenzoparathiazin war. Die Mutterlauge enthielt Wasser und Alkohol, welch' letzterer durch die Jodoformreaction nachweisbar war.

Es empfiehlt sich das Rohproduct aus Bromessigsäure und Aminothiophenol in jedem Fall zuerst aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, da dasselbe häufig nicht vollständig in Benzol löslich ist ²⁾.

Eine neuerdings vorgenommene Analyse bestätigte die Zusammensetzung C_8H_7NOS .

Analyse: Ber. für C_8H_7NOS .

Procente: C 58.0, H 4.2, N 8.5.

Gef. » » 57.8, » 4.4, » 8.7.

Durch Kalilauge wird der Ring aufgesprengt: mit der doppelt berechneten Menge erhält man eine klare Lösung die beim starken Einengen glitzernde Kryställchen von *o*-aminophenylthioglykolsaurem Kalium, $C_6H_4 < \begin{matrix} S \cdot CH_2 \cdot COOK \\ NH_2 \end{matrix}$, abschied.

Auch concentrirte Säuren scheinen den Ring zu sprengen. Warme concentrirte Salzsäure sowohl als siedende 30-procentige Schwefelsäure nehmen beträchtliche Mengen der Verbindung auf, beim Abkühlen oder Verdünnen mit Wasser erfolgt jedoch wieder quantitative Abscheidung. Dass thatsächlich Ringsprengung erfolgt, zeigt das Ver-

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Das Unlösliche besteht aus einem Bromhydrat, das beim Umkrystallisiren für sich aus verdünntem Alkohol reines Ketodihydrobenzoparathiazin liefert. Da es nicht gelingt, aus ätherischen Lösungen des letzteren wieder ein Bromhydrat zu erhalten, so geht man wohl nicht fehl mit der Annahme, dass in einem Theil des Rohproducts der Lactamring noch nicht geschlossen ist, dass also die Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \cdot HBr \\ S \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$ vorliegt.

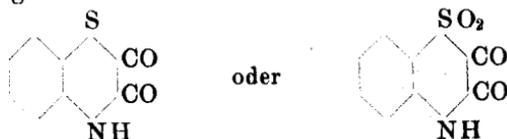
halten der concentrirten Salzsäurelösung gegen Natriumnitrit. Man erhält damit eine gelbe Lösung, die mit β -Naphtholnatrium unter Bildung eines rothen Farbstoffes koppelt. Es muss also eine primäre Base in der sauren Lösung vorhanden sein, die den Diazokörper liefert. Die Diazolösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar; hatte man nicht hinreichend Natriumnitrit angewandt, so trübt sie sich sofort unter Ausscheidung der Diazoamidoverbindung. Amylnitrit wirkt auf Ketodihydrobenzoparathiazin nicht ein, auch nicht bei Gegenwart von wenig alkoholischer Salzsäure.

Gegen Reductionsmittel erweist sich der vorliegende Körper sehr beständig. Auch Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Einwirkung. Das passive Verhalten gegen acylyrende und methylyrende Mittel ist bereits erwähnt worden.

Oxydation des Ketodihydrobenzoparathiazins.

Ketodihydrobenzothiazin wird in concentrirter Schwefelsäure durch Kaliumbichromat langsam violett bis roth gefärbt. Diese Farbenreaction beruht auf der Bildung eines Oxydationsproductes, das man auch durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die siedende, verdünntschwefelsaure Lösung erhält. Eine bessere Ausbeute ergibt jedoch die Anwendung von Chromsäure ($\frac{4}{3}$ Mol.) in kalter eisessigsaurer Lösung. Der zuerst gebildete Niederschlag (Chromat?) geht nach einigem Stehen wieder in Lösung. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vacuum und Ausziehen des Rückstands mit Wasser erhält man durch Umkrystallisiren des Ungelösten aus Benzol grosse, schwach gelbe Krystalle, die unscharf zwischen $140-150^{\circ}$ schmelzen und von Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen werden. Ein Körnchen Kaliumbichromat färbt diese Lösung tiefblau.

Durch Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht ein in gelben Nadeln krystallisirendes Hydrazon vom Schmp. 137° , das die Bülow'sche Reaction zeigt. In der Kalischmelze lässt sich Oxalsäure nachweisen. Eine Analyse der Verbindung konnte wegen Mangel an Substanz nicht vorgenommen werden, doch weisen die Reactionen darauf hin, dass die Oxalylverbindung des Aminothiophenols resp. deren Sulfon vorlag:

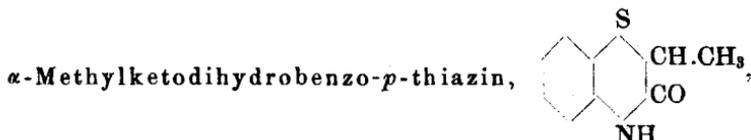


Indol aus Ketodihydrobenzo-*p*-thiazin.

Ein inniges Gemenge von 10 pCt. Kupferpulver und 90 pCt. reinem Zinkstaub wird mit der Substanz zerrieben in ein Rohr ein-

geführt und noch 10 ccm des Gemenges nachgefüllt. Hierauf erhitzt man rückwärts im langsamen Wasserstoffatom bis auf dunkle Rothgluth und wäscht die entweichenden Gase mit wenig Benzol.

Eine Probe des letzteren mit Alkohol und Salzsäure versetzt, zeigt sehr schön die Fichtenspahnreaction. Die benzolische Lösung lässt mit Pikrinsäure und viel Ligroin versetzt, mikroskopische Nadeln von Indolpikrat fallen. Zur Analyse konnte indess keine genügende Menge gesammelt werden.



entsteht durch Einwirkung von α -Brompropionsäure auf *o*-Aminothiophenol. Die Reaction ist nicht besonders heftig. Man erhitzt schliesslich über freiem Feuer bis 150°. Das syrupöse Rohproduct wird mit Sodalösung angerührt, wobei es sofort krümelig erstarrt.

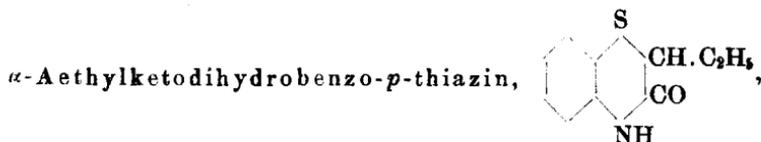
Aus Ligroin umkrystallisirt, zeigt es den Schmp. 128°. Dünne, concentrisch gruppirte Nadeln.

Analyse: Ber. für C_9H_9NOS .

Procente: N 7.8.

Gef. » » 7.9.

In Lösungsmitteln leichter löslich, als das Ketodihydrobenzo-*p*-thiazin. Mit Kupferzinkstaub erhitzt, tritt ein indolartiger Geruch auf.



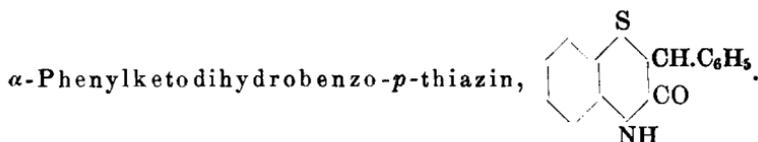
aus α -Brombuttersäure und Aminothiophenol. Das Rohproduct enthält noch viel unveränderte Substanz, die durch Waschen mit Sodalösung und Versetzen der benzolischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure entfernt werden kann. Beim Abdunsten des Benzols schiessen concentrisch gruppirte, porcellanweisse Prismen an, die, aus Ligroin umkrystallisirt, den Schmp. 105—106° aufweisen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NOS$.

Procente: C 62.2, H 5.7, N 7.3.

Gef. » » 62.2, » 6.0, » 7.5.

Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser kaltem Ligroin. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure giebt keine Farbenreaction mit Kaliumbichromat. In seinem übrigen Verhalten schliesst sich die Verbindung eng an die niedrigeren Homologen an.



5 g Phenylbromessigsäure und 3 g Aminothiophenol werden bei Eiskälte gemengt und nach dem Verlauf der heftigen Reaction auf freiem Feuer bis 150° erhitzt. Die beim Durcharbeiten mit Sodalösung ganz erstarrende Masse wird getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt.

Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 204°; schwer löslich in kalten Solventien, ziemlich löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₁NOS.

Procente: C 69.7, H 4.6, S 13.3.

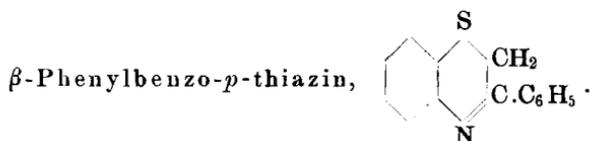
Gef. » » 69.4, » 4.6, » 13.2.

Molekulargewicht durch Siedepunktserhöhung in Chloroform:

Ber. 241.

Gef. 244.

Phenylketodihydrobenzo-*p*-thiazin löst sich farblos in concentrirter Schwefelsäure, die Lösung färbt sich jedoch beim Stehen lebhaft kirschroth.



Darstellung und Eigenschaften sind früher¹⁾ schon beschrieben. Der Körper wurde neuerdings aus Epichlorhydrin, in welchem er ziemlich reichlich und unzersetzt löslich ist, fünfmal krystallisirt und die bei 233° schmelzende, nunmehr ganz reine Verbindung analysirt.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₁NS.

Procente: C 74.6, H 4.9, N 6.2.

Gef. » » 74.3, » 4.8, » 6.6.

Die sorgfältig gereinigte Verbindung hat also die Zusammensetzung des Phenylbenzo-*p*-thiazins.

Einwirkung

von α -Chloracetessigester auf *o*-Aminothiophenol.

3.3 g Chloracetessigester und 2.5 g Aminothiophenol werden, jedes für sich mit dem doppelten Volumen Aether verdünnt, langsam zusammengewogen. Durch die Reactionswärme verdunstet das Lösungs-

¹⁾ Diese Berichte 30, 609.

mittel zum grössten Theil, und es bleibt ein orangegelber Krystallkuchen zurück, der auf Thon rasch abgepresst und mit Benzol ausgekocht wird. Der reichliche Rückstand besteht aus salzsaurem α -Aminothiophenol. Die benzolische Lösung wird mit viel Ligoïn versetzt und im Kältegemisch scharf abgekühlt. Das abgeschiedene Krystallmehl wurde aus Benzol-Ligoïn rasch umkrystallisirt, wobei der Schmp. bis 145° stieg. Die reine Substanz ist ganz beständig und lässt sich beliebig lange aufbewahren. Das im Vacuum getrocknete Material ergab:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NO_2S$.

Procente: C	61.3,	H	5.5,	N	6.0,	S	13.6.
Gef. »	» 61.4,	61.3,	» 6.1,	6.1,	» 6.0,	6.1,	6.2, » 13.7.

Das Molekulargewicht konnte nicht ermittelt werden, da auch im kaltem Benzol allmählich Zersetzung eintrat.

Die Verbindung bildet feine goldgelbe Nadeln, die in allen Solventien ausser Wasser und Ligoïn leicht löslich sind. Verdünnte Sodalösung und Natronlauge- verändern beim kurzen Kochen die Substanz nicht, dagegen löst kochende 50-procentige Kalilauge nach wenigen Minuten unter Entfärbung (s. u.).

Concentrirte Salzsäure nimmt die Substanz mit gelber Farbe auf. Die so erhaltene Lösung trübt sich auf Zusatz von Natriumnitrit unter Bildung von Phenylendiazosulfid.

Mehrständiges Erwärmen mit 10 Theilen Phenylhydrazin im kochenden Wasserbade verändert die gelbe Verbindung vollständig. Versetzt man das Reactionsproduct mit überschüssiger Essigsäure, so bleibt ein bald erstarrendes Oel ungelöst; aus letzterem lassen sich zwei Körper isoliren. Löst man in Benzol und setzt einige Tropfen alkoholische Salzsäure zu, so fällt ein voluminöses Pulver nieder, das sich als das salzsaure Salz des Diaminodiphenyldisulfids, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, erwies. Dasselbe ist offenbar durch Oxydation des primär abgespaltenen Aminothiophenols gebildet worden. Durch Behandlung mit Soda und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man hieraus die charakteristischen Blättchen des Disulfids vom Schmp. 93° .

Der in Benzol gelöst gebliebene Theil erwies sich als schwefelfrei und krystallisirte aus heissem Ligoïn in rothen kurzen Prismen vom Schmp. 157° . Die Verbindung ist offenbar durch Vereinigung des Acetessigesterbruchstückes mit Phenylhydrazin entstanden und konnte mit dem von Schönbrodt¹⁾ aus Chloracetessigester und Phenylhydrazin gewonnenen 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon leicht identificirt werden.

¹⁾ a. a. O.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_2$.

Procente: N 20.7.

Gef. » » 20.2.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entstand eine farblose Lösung, die mit Eisenchloridlösung die rothen Flocken der Rubazonsäure vom Schmp. 180° abschied. Bei der Oxydation des Nitrosokörpers mit Salpetersäure bildete sich in durchsichtigen Krystallen das Phenylmethylnitropyrazolon vom Schmp. 127° .

Oben wurde bemerkt, dass auch Kalilauge das Condensationsproduct des Chloracetessigesters mit Aminothiophenol völlig zersetzt.

Man kocht je 0.2 g Substanz mit 5 ccm Kalilauge im Reagenrohr bis Lösung erfolgt. Aus der Flüssigkeit scheiden sich sofort farblose Blättchen ab, die nach völligem Erkalten abgesaugt und in wenig Wasser gelöst werden. Die filtrirte Lösung giebt mit Salzsäure eine reichliche Fällung der freien Säure, die, aus Ligroin krystallisirt, in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 159° erscheint. Dieselben lösen sich in Natronlauge wieder auf; eine vorläufige Analyse ergab 56.6 pCt. C und 5.0 pCt. H, während sich für $(C_9H_7O)_x$ 57.1 pCt. C und 4.8 pCt. H berechnen.

In der vorläufigen Mittheilung¹⁾ ist einer Substanz Erwähnung gethan, die durch Einwirkung von Bromacetyl bromid auf Aminothiophenol entsteht. Die Stickstoffbestimmungen des Bromhydrats und der freien Base liessen einen Zweifel darüber, ob die letztere nach der Formel $C_{14}H_{12}N_2S_2$ oder der um H_2O reicheren $C_{14}H_{14}N_2OS_2$ zusammengesetzt sei.

Die von G. Graff erhaltenen Analysenresultate sprechen zu Gunsten der ersten Formel:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S_2$.

Procente: C 61.8, H 4.4, N 10.3.

Gef. » » 61.8, » 4.6, » 10.2.

Eine Molekulargewichtsbestimmung mittels Siedepunkterhöhung in Aether ergab $M = 267$, ber. 272.

Die Verbindung hat, im Gegensatz zu den oben beschriebenen Derivaten des Ketodihydrobenzoparathiazins, deutlich ausgesprochene basische Eigenschaften. Das Chlorhydrat ist gegen Alkohol beständig und lässt sich daraus unzersetzt umkrystallisiren. Die Lösung in concentrirter Salzsäure wird durch Natriumnitrit glatt diazotirt, und der so erhaltene Diazokörper reagirt mit Naphtholnatrium unter Abscheidung eines orange Azofarbstoffes. (Die früher erwähnten citronengelben Schüppchen entstehen nur in verdünnt-salzsaurer Lösung und stellen die entsprechende Diazoamidverbindung vor.)

¹⁾ Diese Berichte 30, 607.

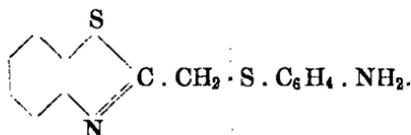
Erschliessung der Constitution der neuen Base oxydirten wir mit Kaliumpermanganat. Die verdünnt-schwefelsaure Lösung in kleinen Portionen $\frac{2}{10}$ -normaler Permanganatlösung versetzt, für 3 Atome Sauerstoff berechnete Menge verbraucht war. Kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad versetzten wir mit Natrium in Ueberschuss, wobei sich ein deutlich chinolin-ähnlicher Geruch bemerkbar machte. Der ätherische Auszug hinterliess ein ölnliches Oel, das durch Darstellung des in gelben Nadelchen krystallisirenden Platindoppelsalzes mit Benzothiazol (Methenylaminothiophenol) identificirt werden konnte.

Analyse: Ber. für $(C_7H_8NSCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 28.6.

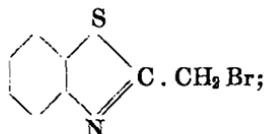
Gef. » » 27.8.

Die Entstehung dieser Base wird aus folgendem Formelbild für die Constitution der ursprünglichen Verbindung erklärt:



Bei der Oxydation erfolgt Spaltung im Sinne der punktirten Linie; die zuerst gebildete Benzothiazol- μ -carbonsäure ist aber gegen warmes Wasser unbeständig¹⁾ und zerfällt in Kohlensäure und Benzothiazol.

Die Reaction zwischen Bromacetyl bromid und *o*-Aminothiophenol verläuft also in zwei Phasen: Zuerst entsteht μ -Brommethylbenzothiazol



sodann reagirt das aliphatisch gebundene Brom mit einem Molekül Aminothiophenol unter Bildung von *o*-Aminophenyl-thio-methyl-benzothiazol.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte 20, 2257.