

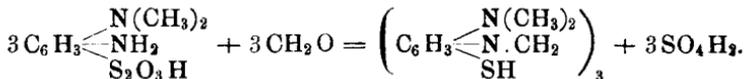
379. Otto Schmidt: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf *as*-Dimethyl-*p*-phenylendiaminthiosulfonsäure und eine neue Bildungsweise von Benzothiazolen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. Juni 1906.)

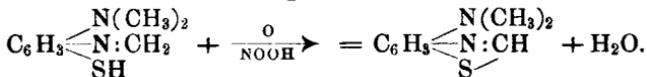
Durch Einwirkung von Formaldehyd auf primäre, aromatische Basen entstehen bekanntlich sehr leicht Methylenmonamine, die sich häufig sofort polymerisiren; ausserdem entstehen durch Vereinigung von 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. primärem Amin unter Umständen Methylendiamine¹⁾.

Lässt man auf *as*-Dimethyl-*p*-phenylendiaminthiosulfonsäure, den Ausgangskörper der Methylenblaufabrikation, Formaldehyd in neutraler oder salzsaurer Lösung einwirken, so findet Bildung von Schwefelsäure statt und es entsteht ein anscheinend trimolekulares Methylenmonamin nach folgender Gleichung:

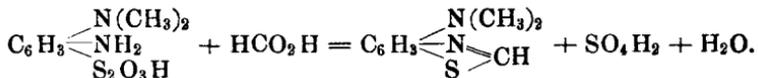


Das so erhaltene polymere Anhydroformaldehyddimethyl-*p*-phenylendiaminmercaptan ist eine in freiem Zustande unbeständige, amorphe Base, die sich in Form wohlcharakterisirter Salze fassen lässt und aus der sauren Lösung durch Alkali gefällt wird.

Die monomolekulare Form konnte in freiem Zustande nicht isolirt werden; sie ist jedoch offenbar das erste Einwirkungsproduct von Formaldehyd auf Dimethyl-*p*-phenylendiaminthiosulfonsäure; denn wenn man die Reactionsflüssigkeit kurze Zeit nach Eintreten der Reaction mit salpetriger Säure behandelt, so wird in reichlicher Menge β -Dimethylamidobenzothiazol gebildet:



Dieselbe Verbindung wird auch aus *as*-Dimethyl-*p*-phenylendiaminthiosulfonsäure nach der Hofmann'schen Reaction²⁾ durch Erhitzen mit Ameisensäure erhalten:



Durch diese Bildungsweise ist die Constitution obigen β -Dimethylamidobenzothiazols bewiesen.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 39, 1653 [1906].

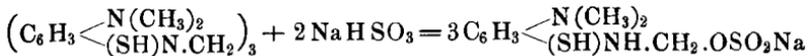
²⁾ Diese Berichte 13, 1223 [1880].

Da das freie polymere Anhydroformaldehyddimethyl-*p*-phenylen-diaminmercaptan durch Oxydationsmittel direct nicht in β -Dimethylamidobenzothiazol übergeführt werden kann, so erscheint in der That die Annahme berechtigt, dass das bei Beginn der Reaction entstehende, in ein Benzothiazol überführbare Product die monomolekulare Anhydroverbindung ist.

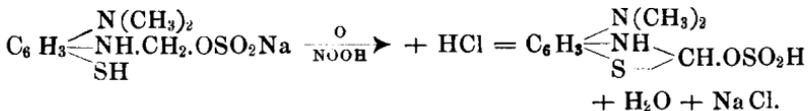
Die Ueberführung der polymeren Methylenverbindung in β -Dimethylamidobenzothiazol lässt sich jedoch auf einem Umwege bewirken.

Wie in dem D. R. P. 132261 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik¹⁾ mitgetheilt ist, entsteht durch Einwirkung von Natriumbisulfittlösung auf Anhydroformaldehydanilin, das bekanntlich die Constitution $(C_6H_3 \langle N(CH_3)_2 \rangle_3)$ hat, Methylanilin- ω sulfonsäure²⁾.

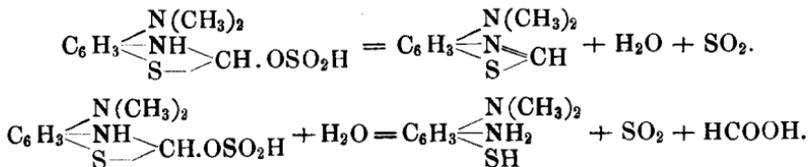
In analoger Weise entsteht durch Einwirkung von saurem, schwefligsaurem Natrium auf obige polymere Anhydroverbindung die ω -Sulfonsäure des Trimethyl-*p*-phenylen-diaminmercaptans nach folgender Gleichung:



Durch Oxydationsmittel geht diese Substanz in β -Dimethylamidodihydrobenzothiazol- μ, ω -sulfonsäure über:



Diese wird durch Erhitzen für sich oder durch Behandeln mit Alkalien unter Abspaltung von Wasser und schwefliger Säure mit Leichtigkeit in β -Dimethylamidobenzothiazol übergeführt. Daneben entsteht bei der Verseifung der ω -Sulfonsäure mit Alkali durch Sprengung des Thiazolringes das Dimethyl-*p*-phenylen-diaminmercaptan von Bernthsen³⁾. Die Reactionen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



¹⁾ Friedländer VI, 534.

²⁾ Ueber die Constitution der ω -Sulfonsäuren vergl. diese Berichte 38, 1073 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. 251, 23.

Die Oxydation von *o*-Methylenmonoaminmercaptanen zu Benzothiazolen war bisher nicht bekannt; in dieser Reaction ist somit eine neue Bildungsweise dieser letzteren Körperklasse gegeben.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethyl *p*-phenyldiaminthiosulfonsäure wurden keine Methylendiamine erhalten.

Experimenteller Theil.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte *as*-Dimethyl-*p*-phenyldiaminthiosulfonsäure war durch mehrfaches Umkrystallisiren des technischen Productes aus Wasser erhalten und stellte schwach hellgelb bis hellgrün gefärbte, schöne Krystalle dar, die bei 192° unter Zersetzung schmolzen und bei der Analyse die Zahlen lieferten:

0.2685 g Sbst.: 0.5126 g BaSO₄.

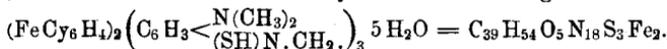
Ber. S 25.82. Gef. S 26.22.

Die verwandte Substanz war also rein.

Formaldehyd wirkt auf diese Verbindung sowohl in neutraler wie saurer Lösung in der oben beschriebenen Weise ein. Die angegebenen Anhydroformaldehydverbindungen konnten ihrer grossen Unbeständigkeit und ihrer amorphen Beschaffenheit wegen nicht in analysenmässigen Zustand gebracht werden. Im Folgenden ist die Darstellung des ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes der polymeren Modification angegeben, ein anderes Salz ist in der nächsten Abhandlung beschrieben.

Ueberführung der *as*-Dimethyl-*p*-phenyldiaminthiosulfonsäure in das polymere Anhydroformaldehyddimethyl-*p*-phenyldiaminmercaptan.

6.3 g Thiosulfonsäure wurden in 125 ccm Wasser und 5 ccm einer 20-proc. Ammoniaklösung gelöst, 4 ccm 40-proc. Formaldehyd und 12.5 ccm concentrirte Salzsäure zugefügt. Man lässt einige Zeit stehen und fügt dann angesäuerte Ferrocyankaliumlösung zu; es entsteht in kurzer Zeit ein schneeweisser Niederschlag in beträchtlicher Menge, der abgenutscht, gewaschen und im Vacuum getrocknet wird; das erhaltene Salz wird durch Waschen mit Säuren theilweise zerlegt, bei schwachem Erwärmen und längerem Liegen unter Blausäureentwicklung zersetzt; längeres Trocknen ist deshalb zu vermeiden; man erhält sonst bei der Analyse zu hohen Eisengehalt.



0.1989 g Sbst.: 0.3202 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.2160 g Sbst.: 44.3ccm N (12.8°, 761.5 mm). — 0.1302 g Sbst.: 0.0194 g Fe₂O₃. — 0.1969 g Sbst.: 0.0296 g Fe₂O₃. — 0.2040 g Sbst.: 0.1318 g BaSO₄.

Ber. C 44.02, H 4.75, N 23.77, S 9.05, Fe 10.51.

Gef. » 43.91, » 4.77, » 24.18, » 8.87, » 10.42, 10.52.

Das Filtrat des ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes enthielt reichliche Mengen Schwefelsäure.

β -Dimethylamidobenzothiazol. 10.0 g Dimethyl-*p*-phenylendiamin-thiosulfonsäure wurden in 150 ccm Wasser und 5 ccm 20-proc. Ammoniak gelöst und dann 150 ccm Wasser zugefügt; dann wurden 10 ccm 40-proc. Formaldehyd und 30 ccm 30-proc. Salzsäure zugegeben und etwa $\frac{1}{2}$ Minute stehen gelassen, bis die hellgrüne Farbe der Lösung in hellroth umgeschlagen war. Dann wurden sofort einige Stückchen Eis in die Flüssigkeit geworfen und 10 ccm einer 30-proc. Natriumnitritlösung tropfenweise zugefügt. Unter starkem Schäumen entwickelten sich Ströme von Stickoxyd; gleichzeitig färbte sich die Flüssigkeit intensiv gelbroth. Die Gasentwicklung hört schliesslich fast auf. Nach Beendigung des Eintragens der Nitritlösung wird die Flüssigkeit alkalisch gemacht: in kurzer Zeit erfüllt sie sich mit bronceglänzenden Blättchen des β -Dimethylamidobenzothiazols. Gewicht (trocken) 8.5 g. Schmp. 62°. Der Ausfall des Versuches hängt im Wesentlichen von der richtigen Bemessung der Einwirkungsdauer von Formaldehyd auf die Thiosulfonsäure ab. Ist die Einwirkungsdauer zu kurz, so erhält man bei der Einwirkung von Nitrit Diazoverbindungen, die naturgemäss nicht in β -Dimethylamidobenzothiazol überführbar sind; bei zu langer Einwirkungsdauer entsteht das polymere Anhydroformaldehyddimethyl-*p*-phenylendiaminmercaptan, das bei der Oxydation mit Nitrit amorphe bis harzige Substanzen liefert.

Das Rohproduct vom Schmp. 62° wurde wiederholt mit Petroläther und einigen Tropfen Benzol ausgekocht; die von viel ungelöstem Harz abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Erkalten prächtige Blättchen vom Schmp. 73—74°, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Petrolätherbenzol unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wurden.

β -Dimethylamidobenzothiazol. Farblose Blättchen, Schmp. 73 $\frac{1}{2}$ —74°, sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich löslich in siedendem Petroläther, schwer in kaltem; schwer löslich in heissem, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Schwache Base, unlöslich in verdünnter Essigsäure und sehr verdünnten Mineralsäuren. Die verdünnte, salzsaure Lösung der Base giebt beim Kochen mit einer Spur Eisenchlorid eine grünblaue Färbung, die beim Abkühlen und auf Wasserzusatz prachvoll himmelblau wird. Bei längerem Liegen an der Luft zerfallen die glänzenden Krystalle unter Gewichtszunahme in ein weisses, höher schmelzendes Pulver; die Base ist unzersetzt destillirbar.

0.1819 g Subst.: 24.7 ccm N (10°, 756 mm).

$C_9H_{10}N_2S$. Ber. N 15.74. Gef. N 16.14.

Die Identificirung des β -Dimethylamidobenzothiazols geschah in folgender Weise:

5.5 g *as*. Dimethyl-*p* phenylendiamin-thiosulfonsäure wurden mit 10.0 g 100-procentiger Ameisensäure eine halbe Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und die weisse, etwas grünlich gefärbte, krystallinische Fällung abge-

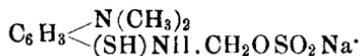
nutscht. Gewicht 1.35 g (trocken). Schmp. $70\frac{1}{2}$ — 71° . Durch Umkrystallisiren aus Benzol-Petroläther wurde genau die gleiche Substanz wie oben erhalten.

Neben β -Dimethylamidobenzothiazol wurde in dem durch die Einwirkung von Nitrit entstandenen Reactionsproducte beim Ausziehen mit Petroläther ein anderer Körper in sehr geringer Menge erhalten. Rothe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 128° .

Ueberführung der polymeren Anhydroverbindung in β -Dimethylamidodihydrobenzothiazol- μ , ω -Sulfonsäure und β -Dimethylamidobenzothiazol.

12.5 g Dimethyl-*p*-phenylendiaminthiosulfonsäure wurden in 10.0 ccm 20 procentigem Ammoniak und 150 ccm Wasser gelöst; die schwach hellgrüne Lösung wurde auf 250 ccm aufgefüllt, mit 20 ccm 30-procentiger Formaldehydlösung und 25 ccm 30-procentiger Salzsäure versetzt. Dann wurde einige Minuten stehen gelassen und nun die polymere Anhydroverbindung durch Alkalizusatz in graugrünen, amorphen, meist etwas harzigen Flocken gefällt. Sie wurde abfiltrirt, rasch ausgewaschen und mit 50 ccm Natriumbisulfidlösung von 40° B.é. bis auf 60° unter beständigem Rühren erwärmt, wobei der grösste Theil in Lösung ging. Von ungelöstem Harze wurde abfiltrirt und das Filtrat nach dem Erkalten mit concentrirter Natronlauge versetzt; in kurzer Zeit gestand die Lösung zu einem dicken Krystallbrei, der abgenutscht und mit wenig Wasser gedeckt wurde; die so erhaltene Verbindung stellt ein in Wasser leicht lösliches Natriumsalz dar, dessen Reinigung nicht gelang. Beim Versuch, die Substanz aus Wasser umzukrystallisiren, wurde sie zersetzt.

Nach ihrer Bildungsweise und ihren Eigenschaften ist die Substanz Trimethyl-*p*-phenylendiaminmercaptan- ω -sulfonsäure,



Die Gesamtmenge des so erhaltenen Natriumsalzes wurde in 100 ccm verdünnter Essigsäure gelöst und nun unter Wasserkühlung mit 30-procentiger Natriumnitritlösung bis zum Aufhören der Gasentwicklung tropfenweise versetzt; wie bei der Darstellung des β -Dimethylamidobenzothiazols entwickelten sich anfangs Ströme von Stickoxyd; nach kurzer Zeit ist die Flüssigkeit erfüllt von gelben, bronceglänzenden Krystallen. Die Substanz wurde abgenutscht, getrocknet (3.0 g) und durch öfteres Lösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt.

Die β -Dimethylamidodihydrobenzothiazol- μ , ω -sulfonsäure stellt kleine, citronengelbe Blättchen oder Nadelchen dar, die bis 300° noch nicht schmelzen und bei höherer Temperatur unter Abspaltung von schwefliger Säure und Wasser in β -Dimethylamido-

benzothiazol übergehen; die Säure ist in Alkohol, Aether unlöslich, in heissem Wasser mit gelber Farbe etwas löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten; die Substanz löst sich sowohl in starken Säuren wie starken Basen zu farblosen Salzen.

Bemerkenswerth ist die ziemlich erhebliche Beständigkeit dieser Verbindung im Vergleich zu der Trimethyl-*p*-phenylendiaminmercaptan- ω -sulfonsäure, die schon beim Kochen mit Wasser zersetzt wird; diese Beständigkeit ist wohl auf die erfolgte Bildung des Thiazolringes zurückzuführen. Reinking, Dehnel und Labhardt haben nachgewiesen, dass die durch Einwirkung von Formaldehyd und Natriumbisulfit auf primäre, aromatische Basen entstehenden ω -Sulfonsäuren saure Schwefligsäureester sind entsprechend der Formulirung:



Da die obige Sulfonsäure aus einer ω -Sulfonsäure entsteht, kommt ihr ebenfalls die Constitution eines sauren Schwefligsäureesters zu; dieser Formulirung entsprechend findet die Verseifung der Substanz durch warme Alkalilauge mit grosser Leichtigkeit statt (siehe unten).

Der analytische Befund entspricht obiger Formulirung.

0.2117 g Subst.: 0.3265 g CO₂, 0.0953 g H₂O. — 0.1985 g Subst.: 0.3445 g BaSO₄.

Gef. C 42.06, H 5.00, S 23.83.

Ber. » 41.49, » 4.64, » 24.63.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Phenol.

0.4428 g $\Delta = 0.788^\circ$ Mol = 260.

0.4805 g $\Delta = 0.878^\circ$ Mol = 254.6.

Ber. Mol = 260.3.

Bei der Titration der Substanz unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator ergab sich, dass die Substanz sich wie eine schwache zweibasische Säure verhält.

0.1302 g gebrauchten 8.17 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zur Sättigung; ber. 10.00 ccm.
0.2010 » » 13.49 » $\frac{1}{10}$ -n. » » » » 15.44 »

Das Ergebniss der Titration ist so zu deuten, dass das Imidwasserstoffatom der Dihydrobenzothiazol- ω -sulfonsäure sauren Charakter hat.

Ueberführung der β -Dimethylamidodihydrobenzothiazol- μ, ω -sulfonsäure in β -Dimethylamidobenzothiazol.

Die Ueberführung der β -Dimethylamidodihydrobenzothiazol- μ, ω -sulfonsäure in β -Dimethylamidobenzothiazol geht mit grosser Leichtig-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1073 [1905].

keit und guter Ausbeute beim Erhitzen der Substanz für sich oder mit Alkalilauge vor sich.

I. 4.5 g ω -Sulfonsäure wurden zur Vermeidung von Oxydationswirkungen des Luftsauerstoffes mit etwas granulirtem¹⁾ Zink gemischt und in einem kleinen Destillationskölbchen mit freier Flamme erhitzt. Unter starker Entwicklung von schwefliger Säure und Wasserbildung ging ein hochsiedendes, krystallinisch erstarrendes Oel über. Nach Beendigung des Erhitzens wurde das Oel mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Die schwefelsaure Lösung wurde zunächst mit Aether ausgeschüttelt, die Spuren eines widerwärtig mercaptanartig riechenden Oeles aufnahm; dann wurde die schwefelsaure Lösung alkalisch gemacht. Es entwickelte sich Dimethylamin, und β -Dimethylamidobenzthiazol fiel als gelblich-weisses Oel aus; es wurde in Aether aufgenommen; die getrocknete, ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels 2.3 g eines sofort krystallinisch erstarrenden Oeles vom Schmp. 56^o.

Durch Umkrystallisiren aus Petroläther-Benzol wurde die Substanz rein erhalten und erwies sich durch directen Vergleich und durch die Reactionen als identisch mit β -Dimethylamidobenzthiazol. Schmelzpunkt der Substanz 74^o, der Mischung 74^o, des Typs 74—74.5^o. Ausbeute ca. 70 pCt. der Theorie.

II. 3.30 g Dimethylamidodihydrobenzthiazol- μ,ω -sulfonsäure wurden mit 12.0 g Kalilauge und 50 ccm Wasser in Wasserstoffatmosphäre am Rückflusskühler gekocht; hierbei trat klare Lösung ein; wenn jedoch eine Probe der Flüssigkeit mit der Luft in Berührung kam, so bildete sich sofort ein gelber Hauch; offenbar war in der Flüssigkeit ein alkalilösliches Mercaptan vorhanden, das durch Oxydation vermittelst Luftsauerstoff in ein alkaliunlösliches Disulfid überging.

Nach einstündigem Kochen wurde die Lösung in zwei Hälften A und B getheilt.

A. Mit $ZnSO_4$ versetzt und bis zur dauernden Gelbfärbung, herrührend von unverändertem Ausgangsmaterial, mit Essigsäure angesäuert. Der weisse Niederschlag eines Zinksalzes wurde abfiltrirt. 0.7 g, glatt in Salzsäure löslich, gab die von Bernthsen²⁾ angegebenen charakteristischen Reactionen des *p*-Amidodimethylanilinmercaptans; insbesondere trat die Eisenchloridreaction in typischer Weise ein, desgleichen die übrigen, sodass eine Analyse unnöthig erschien.

B. Wurde mit Schwefelsäure angesäuert; es schieden sich über Nacht reichliche Mengen einer farblosen, in Blättchen krystallisirten Substanz ab, die sich als β -Dimethylamidobenzthiazol erwies Schmp. 73^o. 0.3 g. Das Filtrat dieser Abscheidung gab auf Alkalizusatz beim Stehen noch weitere Abscheidung dieser Verbindung (0.2 g), ausserdem schied sich ein gelbes

¹⁾ Der Zinkzusatz ist für das Gelingen der Operation nicht nöthig.

²⁾ Ann. d. Chem. 251, 25.

Oel ab. In ihm war offenbar das aus dem Amidodimethylanilinmercaptan entstandene Disulfid vorhanden.

Aus 3.30 g Dimethylamidodihydrobenzothiazol- μ, ω sulfonsäure wurden erhalten:

1.40 g Zinksalz des Amidodimethylanilinmercaptans = 27.5 pCt. der Theorie.
 1.00 » β -Dimethylamidobenzothiazol = 44.2 » » »

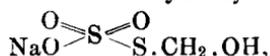
380. Otto Schmidt: Ueber die Verbindungen von Thioschwefelsäure mit Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. Juni 1906.)

Bisher kennt man zwei anorganische Sauerstoffsäuren des Schwefels, welche mit Aldehyden sich vereinigen: die schweflige Säure und die Sulfoxylsäure; ein molekulares Gemenge von formaldehydschwefligsaurem und formaldehydsulfoxylsaurem Natrium entsteht bekanntlich¹⁾ durch Einwirkung von Formaldehyd auf Natriumhydro-sulfit und hat als Aetzmittel grosse technische Bedeutung. Die Formaldehydschwefligsäure dient zur Darstellung einer Reihe technisch wichtiger ω -Sulfonsäuren oder findet sich in diesen Abkömmlingen²⁾.

Verbindungen von Aldehyden mit Thioschwefelsäure sind bisher nicht isolirt worden. Zwar glaubte Vanino, der vor etwa 4 Jahren die Einwirkung von Formaldehyd und Säuren auf Natriumthiosulfatlösung untersuchte und hierbei die glatte Bildung von Trithioformaldehyd feststellte³⁾, diese Bildung durch die Annahme des intermediären Entstehens von Natriumoxymethylenthiosulfat,



erklären zu müssen; es ist ihm jedoch nicht gelungen, dieses Zwischenproduct zu fassen.

Im Folgenden glaube ich nun den Nachweis der Existenz der Formaldehydthioschwefelsäure erbringen zu können. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Formaldehydthioschwefelsäure mit dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen polymeren Anhydroformaldehyddimethyl-*p*-phenylendiaminmercaptan ein prachtvoll krystallisirendes Salz liefert.

¹⁾ Vergl. die Arbeiten von Reinking, Dehnel u Labhardt, diese Berichte 38, 1069 [1905]; Bazlen, diese Berichte 38, 10:8 [1905].

²⁾ D. R.-P. 132261 Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Friedl. VI, 534; D. R.-P. 157909 Bucherer, Friedl. VII, 777.

³⁾ Diese Berichte 35, 3251 [1902].