

läßt sich bequem und fast ohne Verlust aus warmem Wasser umkristallisieren; doch ist längeres Erwärmen der Lösung zu vermeiden. Es kommen schöne Büschel konzentrisch angeordneter, glänzender, farbloser Krystallblättchen.

Im Schmelzpunktsröhrchen zeigt sich bei 198° (K. Th.) beginnendes Schäumen; bei 200° findet lebhaftes Aufschäumen, Zersetzung und schließlich Schmelzen statt.

0.1562 g Sbst.: 0.2085 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O. — 0.1119 g Sbst.: 24.45 ccm N (21°, 749 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 36.5, H 4.4, N 24.4.

Gef. » 36.4, » 4.5, » 24.5.

Das eben beschriebene Mono- und Diäthyl-harnsäureglykol wurde in Gemeinschaft mit Hrn. E. Topp dargestellt. Von ihm ist inzwischen der Abbau des 7.9-Diäthyl-harnsäureglykols experimentell durchgeführt worden, worüber später berichtet werden wird; der Abbau des 7.9-Dimethyl-harnsäureglykols wird im folgenden Berichts-Hefte beschrieben werden. Die weitere Bearbeitung des erschlossenen Gebietes ist teils im Gange, teils geplant.

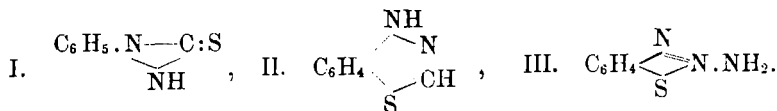
Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

### 238. E. Besthorn: Über Derivate des Benzthiazols.

[Mitteil. a. d. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 18. Mai 1910.)

Dem Phenyl-sulfocarbizin von E. Fischer und E. Besthorn<sup>1)</sup> kommt weder die von diesen beiden Autoren aufgestellte Formel I, noch die später von Harries und Löwenstein<sup>2)</sup> verteidigte Formel II zu, sondern es ist — wie Hugershoff<sup>3)</sup> gefunden hat — identisch mit dem Amido-benzthiazol von A. W. Hofmann<sup>4)</sup> Formel III.



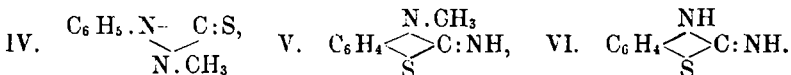
Das Methyl-phenyl-sulfocarbizin, das Fischer und Besthorn<sup>5)</sup> durch Methylieren des Phenylsulfocarbizins mit Jodmethyl

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **212**, 316.      <sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 861 [1894].

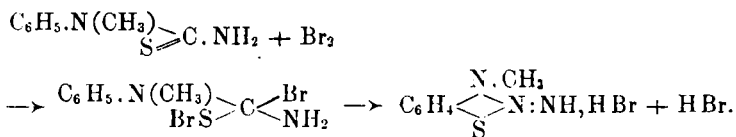
<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 3134 [1903].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **12**, 1129 [1879]; *ibid.* **13**, 11 [1880].      <sup>5)</sup> *loc. cit.*

erhalten haben, und dem sie die Formel IV zuerteilten, ist nach Hegershoff ein *N*-Methyl-imido-benzthiazolin (Nomenklatur nach Hantzsch), Formel V, und leitet sich von der tautomeren Form des Amido-benzthiazols, Formel VI, ab.

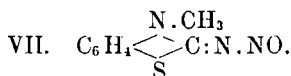


Es wird dies durch die Synthese von Hegershoff bewiesen, nach welcher das *N*-Methyl-imido-benzthiazolin (Methylphenyl-sulfocarbizin) aus dem *asymm.* Methyl-phenyl-sulfoharnstoff und Brom entsteht:



Da der *asymm.* Methyl-phenyl-sulfoharnstoff aus Monomethylanilin erhalten wird, so muß sich das Methyl an dem mit dem Benzolkern verbundenen Stickstoff (Formel V) befinden.

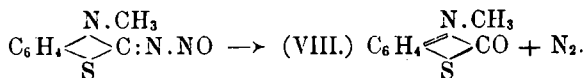
E. Fischer und Besthorn haben angegeben, daß das Methylphenyl-sulfocarbizin kein Nitrosoderivat<sup>1)</sup> bilde und haben darin ein wichtiges Argument für ihre Carbizinformel (IV) gesehen, in der ja kein vertretbares Wasserstoffatom mehr enthalten ist. Ist aber — wie Hegershoff annimmt — das Methyl-phenyl-sulfocarbizin ein *N*-Methyl-imido-benzthiazolin, Formel V, so enthält es eine Imidogruppe, welche mit salpetriger Säure reagieren sollte. Dies ist nun aber auch — wie ich jetzt gefunden habe — tatsächlich der Fall. Denn läßt man auf eine Lösung von *N*-Methyl-imido-benzthiazolin in Eisessig Nitritlösung einwirken, so scheidet sich nach kurzer Zeit die Nitrosoverbindung, Formel VII, in haarfeinen, gelblichen Nadelchen aus, welche sich bei längerem Stehen in derbe, rot gefärbte Krystalle verwandeln.



Das  $\mu$ -Nitroso-*N*-methyl-imido-benzthiazolin zeigt alle charakteristischen Reaktionen einer Nitrosoverbindung. Es gibt die Liebermannsche Reaktion in ausgezeichneter Weise; mit konzentrierter Salz-

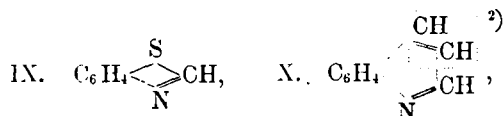
<sup>1)</sup> Es wurde damals die Nitrosierung nur in wäßriger, salzsaurer Lösung versucht, wobei sich die Verbindung nicht so leicht bildet, als wie in Eisessiglösung.

säure entwickelt es salpetrige Säure und mit Zinkstaub und Essigsäure läßt es sich zu einem Hydrazinderivat reduzieren. Andererseits zeigt der Nitrosokörper aber auch Eigenschaften, welche an die Diazoverbindungen erinnern, so verpufft er beim Erhitzen auf dem Platinblech. Wird seine Lösung in Xylol zum Sieden erhitzt, so findet eine lebhaft Stickstoff-Entwicklung statt, nach deren Beendigung die anfangs rot gefärbte Lösung farblos wird. Der Vorgang, der hierbei statthat, läßt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

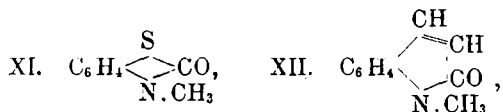


Der Sauerstoff der Nitrosogruppe begibt sich an den Kohlenstoff, während die beiden Stickstoffatome entweichen. Ein quantitativ ausgeführter Versuch bestätigte auch vollkommen die durch diese Gleichung ausgedrückte Zersetzung. Außer der Ketoverbindung, welche quantitativ entsteht, und Stickstoff hatte sich nichts gebildet. Eine eigentümliche Farbreaktion ist noch zu erwähnen, welche die Benzylidenverbindung des bei der Reduktion des Nitrosokörpers entstehenden Hydrazons mit Eisenchlorid gibt. Mit der Aufklärung des hierbei entstehenden, schönen, blauen Farbstoffs bin ich zurzeit beschäftigt.

Vergleicht man das Benzthiazol (IX) —, wie dies schon A. W. Hofmann<sup>1)</sup> getan hat — mit dem Chinolin (X),



so ist der neue Ketokörper (XI) das Analogon des *N*-Methyl- $\alpha$ -chinolons (XII):



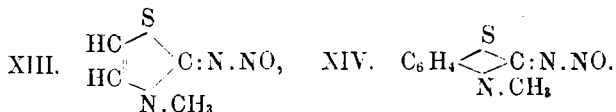
und man könnte ihn mit Rücksicht darauf *N*-Methyl-benzthiazolon benennen. Seine Eigenschaften stimmen auch mit einer solchen amidartigen Konstitution gut überein. Einmal spricht hierfür der neutrale Charakter (nur mit konzentrierten Mineralsäuren findet Salzbil-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2262 [1887].

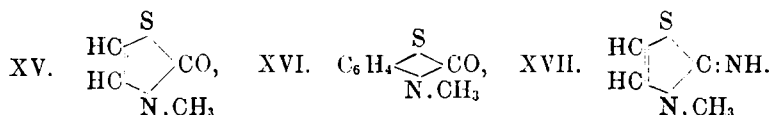
<sup>2)</sup> Für die Gruppe .CH:CH. tritt im Benz-thiazol der Schwefel.

dung statt) der Verbindung, dann aber auch ihre Unfähigkeit, ein Phenylhydrazon zu bilden.

Unter Hantzsch's Leitung sind seinerzeit im Züricher Laboratorium Thiazolverbindungen dargestellt worden, von denen ein Nitrosoderivat (Formel XIII), welches Näf<sup>1)</sup> gewonnen hat, mit meinem Nitrosokörper (XIV) in der Konstitution große Ähnlichkeit hat.



Der Versuch, aus diesem von Näf  $\mu$ -Nitroso-*N*-methylimidothiazolin benannten Körper Stickstoff abzuspalten, um zu einem *N*-Methyl-thiazolon (XV), entsprechend meinem *N*-Methyl-benzthiazolon (XVI) zu gelangen, ist von Näf nicht gemacht worden.



Dagegen hat Näf<sup>2)</sup> vergeblich versucht, aus dem *N*-Methyl-imidothiazolin (XVII) mittels Salzsäure Ammoniak abzuspalten, um zu den von ihm »Stickstoffäther des Ketothiazolins« (XV) genannten Körper zu gelangen.

#### Experimenteller Teil.



Diese Verbindung läßt sich leichter nach der Methode von Huguershoff, als nach dem Verfahren von E. Fischer und Besthorn darstellen. Da Huguershoff aber speziell über die Darstellung dieses Benzthiazolderivats keine genauen Angaben gemacht hat, so sei im Folgenden dessen Darstellungsweise kurz beschrieben.

30 g *asymm.* Methyl-phenyl-sulfoharnstoff werden in 120 ccm Chloroform gelöst und hierzu eine Lösung von 30 g Brom in 100 ccm Chloroform nach und nach unter Abkühlen zugegeben. Man kann genau die Hälfte der Bromlösung zusetzen, ohne daß eine Färbung der Chloroformlösung eintritt; erst bei weiterem Bromzusatz färbt sich die Lösung gelb, und es scheidet sich bald ein gelber Niederschlag aus, der aber — wenn alles Brom zugegeben ist — sich teilweise wieder auflöst. Es wird nun auf dem Wasserbad das Chloroform abdestilliert, wobei anfangs Bromwasserstoff in Strömen ent-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **265**, 116.

<sup>2)</sup> ibid. S. 115; s. auch Traumann, Ann. d. Chem. **249**, 45.

weicht. Der trockne, meist etwas gelb gefärbte Salzurückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung wird aufgeköcht, um die letzten Spuren von Chloroform zu entfernen, und mit schwefliger Säure etwa vorhandenes freies Brom weggenommen.

Durch Behandlung mit Tierkohle erhält man eine farblose, klare Lösung, aus der mit Natronlauge die Base als weißer Niederschlag ausgefällt wird. Ausbeute 30 g.

Zur Reinigung der Base eignet sich ihre Eigenschaft, ein in konzentrierter Salzsäure schwer lösliches salzsaures Salz zu bilden. Die auf diese Weise gereinigte und aus Ligroin umkrystallisierte Base hatte den Schmp. 123° und stimmte auch sonst in allen Punkten mit dem von E. Fischer und Besthorn dargestellten Methyl-phenyl-sulfocarbazin überein.

$\mu$ -Nitroso-*N*-methyl-imido-benzthiazolin,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$

Zur Nitrosierung wurden 20 g *N*-Methyl-imido-benzthiazolin in 160 ccm Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 65 ccm Nitritlösung (1:5) tropfenweise unter Turbinieren versetzt. Die Lösung färbt sich rot und geseht, wenn alles Nitrit eingetragen ist, zu einem Brei hellgelber, verfilzter Nadelchen. Beim längeren Stehen der Reaktionsmasse verwandeln sich die haarfeinen Krystallnadelchen in derbe, tiefrote Krystalle. Ausbeute 22 g. Der Nitrosokörper läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren, doch muß längeres Kochen vermieden werden, da er sonst teilweise eine Zersetzung erleidet, von welcher später noch die Rede sein wird. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol scheiden sich zuerst haarfeine gelbe Nadelchen aus, die bei längerem Stehen in derbe, rote Krystalle übergehen. Die Nitrosoverbindung ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Äther und Benzol, dagegen leicht löslich in Chloroform. Aus letzterem Lösungsmittel kann die Verbindung ohne nennenswerte Zersetzung umkrystallisiert werden. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zeigt die Substanz keinen scharfen Schmelzpunkt. Erhitzt man langsam, so tritt in der Regel gegen 147° lebhaftere Zersetzung ein; wird aber rasch erhitzt, so erfolgt bei etwa 152° explosionsartige Verpuffung. Zur Analyse wurde ein aus Alkohol umkrystallisiertes Präparat verwandt.

0.1160 g Sbst.: 0.2105 g CO<sub>2</sub>, 0.0406 g H<sub>2</sub>O. — 0.1345 g Sbst.: 26.9 ccm N (17°, 716 mm). — 0.1460 g Sbst.: 0.1766 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OSN<sub>3</sub>. Ber. C 49.74, H 3.62, N 21.76, S 16.58.

Gef. » 49.48, » 3.88, » 21.84, » 16.60.

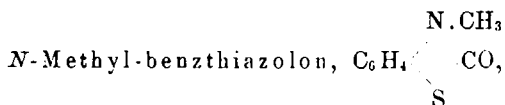
Übergießt man den Nitrosokörper mit starker Salzsäure, so entweicht salpetrige Säure; wird diese weggekocht und die Lösung dann mit Natronlauge versetzt, so fällt die ursprüngliche Base, das *N*-Methylimido-benzthiazolin, aus.

In Xylol löst sich das  $\mu$ -Nitroso-*N*-methyl-imido-benzthiazolin beim Erwärmen mit roter Farbe auf. Kocht man diese Lösung, so erfolgt lebhaft Stickstoff-Entwicklung; dabei verliert die Xylollösung immer mehr ihre Rotfärbung und wird schließlich ganz farblos, wenn die Stickstoff-Entwicklung beendet ist. Der bei der Reaktion entweichende Stickstoff wurde durch Auffangen im Endiometer quantitativ bestimmt und ergab die Menge, welche die oben angeführte Zersetzungsgleichung verlangt.

0.3 g Subst.: 39.8 ccm N (15°, 716 mm).

Ber. N 14.5. Gef. N 14.6.

Von der farblosen Xylollösung wird das Xylol größtenteils abdestilliert und der ölige Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Nachdem die letzten Spuren von Xylol übergetrieben sind, folgt ein milchig getrübbtes Destillat, welches den neu gebildeten Körper mit sich führt und das in der Vorlage beim Erkalten farblose Krystallblättchen abscheidet. Diese neue Verbindung, das



erhält man dabei in nahezu quantitativer Ausbeute. 3.8 g Nitrosokörper gaben 3 g mit Wasserdampf übergetriebenes Produkt. Die Substanz ist in Wasser schwer, in organischen Solvenzien — mit Ausnahme von Ligroin — leicht löslich. Aus wasserfreiem Äther erhält man sie in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen, welche bei 76° scharf schmelzen.

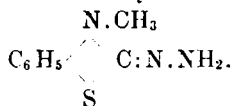
0.1184 g Subst.: 0.2524 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O. — 0.1477 g Subst.: 11.3 ccm N (20°, 720 mm). — 0.1476 g Subst.: 0.2062 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NSO. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48, S 19.39.

Gef. » 58.10, » 4.34, » 8.28, » 19.17.

Gegen verdünnte Säuren und Alkalien verhält sich das *N*-Methyl-benzthiazolon indifferent, mit concentrirten Mineralsäuren bildet es Salze. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es aufgespalten. Wie schon erwähnt, blieben die Versuche, ein Phenylhydrazon darzustellen, erfolglos.

Hydrazon des *N*-Methyl-benzthiazolons,



20 g feingepulvertes  $\mu$ -Nitroso-*N*-Methyl-imido-benzthiazolin wurden in 250 ccm 50-proz. Essigsäure suspendiert und unter kräftigem

Turbiniieren bis zur völligen Entfärbung der Lösung mit Zinkstaub versetzt. Die Temperatur soll dabei 15° nicht übersteigen. Vom Zinkstaub wird abfiltriert und aus dem Filtrat durch Ammoniak die Hydrazinbase ausgefällt. Ausbeute 15 g Rohbase. Zur Reindarstellung des Hydrazons kann man die Schwerlöslichkeit seines salzsauren Salzes in starker Salzsäure benutzen. Die freie Base ist in Wasser schwerlöslich; ihre wäßrige Lösung reduziert bei gewöhnlicher Temperatur Fehlingsche Lösung kaum, erst beim Erhitzen erfolgt Reduktion. Aus absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in dünnen farblosen Blättchen, die bei 143—144° schmelzen.

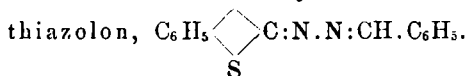
0.1233 g Sbst.: 0.2406 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1079 g Sbst.: 22.6 ccm N (14°, 718 mm). — 0.1462 g Sbst.: 0.1872 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>SN<sub>3</sub>. Ber. C 53.63, H 5.03, N 23.46, S 17.87.

Gef. » 53.22, » 5.31, » 23.14, » 17.57.

Es ist nicht anzunehmen, daß bei der Reduktion mit Zinkstaub auch die C:N-Gruppe reduziert wird; in diesem Falle würde ein primäres Hydrazinderivat entstehen. Ein solches müßte aber gegen Fehlingsche Lösung energischere Reduktionswirkung äußern. Außerdem sprechen auch die Analysenzahlen, sowohl der freien Base, als auch der im Nachfolgenden beschriebenen Benzylidenverbindung mehr für die Bildung eines Hydrazons. Mit Nitrit gibt die neutrale wässrige Lösung des salzsauren Hydrazons eine charakteristische violette Farb-reaktion mit darauf folgender Krystallabscheidung.

Benzylidenverbindung des Hydrazons vom N-Methyl-benz-N.CH<sub>3</sub>



Mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden reagiert das Hydrazon leicht. 2 g Hydrazinbase, in 50 ccm absol. Alkohol gelöst, wurden mit 1.6 g Benzaldehyd versetzt unter Zugabe von ein paar Tropfen Eisessig und dann am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von hellgelben Krystallen. Nach zweistündigem Kochen wurde unterbrochen, abgekühlt und die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Filter gesammelt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie in schwachgelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 163°.

0.1172 g Sbst.: 0.2886 g CO<sub>2</sub>, 0.0547 g H<sub>2</sub>O. — 0.0984 g Sbst.: 13.95 ccm N (19°, 716 mm). — 0.2514 g Sbst.: 0.2184 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 67.41, H 4.90, N 15.77, S 12.01.

Gef. » 67.16, » 5.22, » 15.67, » 11.93.

Die Verbindung zeigt nur mehr schwache basische Eigenschaften. Eine bemerkenswerte Farb-reaktion gibt die Benzylidenverbindung

mit Eisenchlorid. Versetzt man ihre alkoholische Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, setzt ein paar Tropfen Salzsäure zu und fügt dann Eisenchloridlösung hinzu, so erfolgt beim Erwärmen tiefe Blaufärbung der Lösung, und es beginnen sich bald flache Krystallnadelchen mit metallischem Flächenreflex auszuschcheiden. Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, diese Reaktion, die alle Aldehyd-Kondensationsprodukte des Hydrazons geben, aufzuklären.

Ganz besonders leicht findet die Farbstoffbildung bei dem Formaldehyd-Kondensationsprodukte statt. Wird seine schwach mit Salzsäure angesäuerte wäßrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisenchloridlösung versetzt, so erfolgt sofort tiefe Blaufärbung, und nach kurzer Zeit geseht die Flüssigkeit zu einem Brei von äußerst feinen, dunkeln Krystallnadelchen, die ebenfalls einen metallischen Flächenreflex zeigen.

**239. Wm. E. Cross: Über die Entstehung von Essigsäure und Ameisensäure bei der Hydrolyse von ligninhaltigen Substanzen.**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 7. Mai 1910.)

Sehr viel ist über die Zusammensetzung derjenigen Pflanzenstoffe gearbeitet worden, die sich mit Phloroglucin rot und mit Anilinsulfat gelb färben, und welche man als ligninhaltige Stoffe (Cross und Bevan sprechen von Lignocellulose) zusammenfaßt. Diese Stoffe enthalten Cellulose und in der Regel auch Pentosane (d. h. Substanzen, die durch Hydrolyse Pentosen liefern), und daneben das eigentliche Lignin, dessen Rotfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure durch die Gegenwart von aromatischen Aldehyden, welche Czapek als Hadromal zusammenfaßt, verursacht werden. Über die Zusammensetzung des Lignins selbst ist wenig mehr bekannt, als daß es Methoxylgruppen besitzt (Zeisel, Benedict) und viel mehr Kohlenstoff enthält als Cellulose (Cross und Bevan, Lindsey und Tollens, J. König).

Die flüchtigen Produkte saurer Natur, welche bei der Hydrolyse von Lignin erscheinen, sind wenig oder gar nicht untersucht worden; Hr. Geh. Rat Tollens und ich glaubten deshalb, daß eine Untersuchung dieser Säuren von Interesse sein würde, und dies besonders auch in Hinsicht darauf, daß König und auch Murd-