

Phosphorpentoxyd erkalten, wobei sich eine größere Menge Hydrazo-dicarbonensäure-diäthylester abscheidet. Von diesem Niederschlage wird möglichst schnell abfiltriert und das Filtrat unter stark vermindertem Druck eingedunstet. Das zurückbleibende, stark lichtbrechende, aromatisch riechende, dickflüssige Öl mußte sofort der Analyse unterworfen werden, da es sich bereits nach kurzer Zeit zersetzte und eine Reinigung durch Lösungsmittel oder eine Destillation sogar unter einem Druck von 0.4 mm nicht möglich war.

0.1877 g Sbst.: 0.2657 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 22.4 ccm N (20°, 748 mm).

C₈H₁₆O₆N₄. Ber. C 36.36, H 6.06, N 21.21.
Gef. » 38.61, » 6.06, » 21.17.

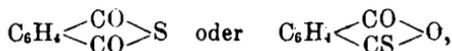
Schon nach wenigen Stunden beginnt sich das Öl an der Luft unter Entwicklung kleiner Gasbläschen zu zersetzen; auch im zugeschmolzenen Rohre tritt nach wenigen Tagen Zersetzung ein, was an der Abscheidung von Hydrazo-dicarbonensäure-diäthylester zu erkennen ist. Bei der Behandlung mit konzentrierter Kalilauge erfolgt sofort eine stürmische Gasentwicklung unter intensiv rotgelber Färbung der Lauge, vielleicht infolge Bildung des unbeständigen Kaliumsalzes der freien Azo-monocarbonensäure oder infolge Bildung des Kaliumsalzes des Additionsproduktes. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Krystallbrei ab, der, auf Ton gepreßt und nach dem Trocknen aus heißem Wasser umkrystallisiert, sich als Hydrazo-dicarbonensäure-diäthylester erweist.

398. Arnold Reissert und Hermann Holle: Über schwefel- und stickstoffhaltige Derivate der Phthalsäure.

[Aus dem Marburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1911.)

Von einfacheren schwefelhaltigen Abkömmlingen der Phthalsäure kennt man bisher nur das Thiophthalsäure-anhydrid,

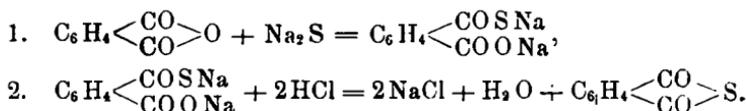


und auch dieses ist bisher nur auf Wegen erhalten worden, welche seine Gewinnung in großer Menge und zu niedrigem Preise ausschließen. Schreder¹⁾ erhielt die Verbindung aus Phthalsäure-diphenylester mittels alkoholischem Kaliumsulfhydrat; auf dieselbe Weise

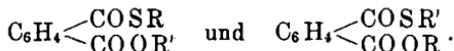
¹⁾ B. 7, 706 [1874].

wurde sie von Graebe und Zschokke¹⁾ aus Phthalylchlorid gewonnen und endlich stellte sie Raymann²⁾ aus Phthalylchlorid und Arsen-trisulfid dar.

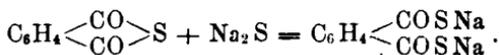
Wie der eine von uns (R.) vor einigen Jahren fand, gelangt man sehr leicht vom Phthalsäureanhydrid aus zu der einfach geschwefelten Verbindung, wenn man das Anhydrid in Schwefelnatriumlösung auflöst und das entstandene Dinatriumsalz der Thiophthalsäure durch Säuren zerlegt, wobei die entstandene freie Thiosäure sogleich in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt:



Von dieser nunmehr leicht in beliebiger Menge herstellbaren Verbindung haben wir einige Derivate dargestellt, die im experimentellen Teil dieser Arbeit näher beschrieben sind. Hier sei nur kurz erwähnt, daß es gelang, durch Aufspaltung des Thioanhydrids mit Natriumalkoholaten und darauffolgende Behandlung der entstandenen Natriumsalze der sauren Thiophthalsäure-ester mit Halogenalkylen zu isomeren Estern der Thiophthalsäure zu gelangen, welche durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden können:

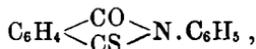


Wird das Thiophthalsäureanhydrid mit Schwefelnatrium in Lösung gebracht, so erhält man das Dinatriumsalz der Dithiophthalsäure:



Die freie Dithiophthalsäure konnte jedoch aus diesem Salz ebensowenig erhalten werden wie das zweifach geschwefelte Phthalsäureanhydrid, da beim Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes sofort Schwefelwasserstoffabspaltung und Rückbildung von Thiophthalsäureanhydrid eintritt.

Im Anschluß an diese Versuche mit dem Thioanhydrid der Phthalsäure wurde auch das geschwefelte Phthalanil,



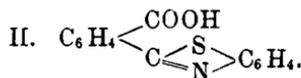
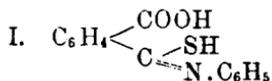
durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phthalanil dargestellt.

In dieser Verbindung läßt sich das Schwefelatom leicht durch die zweiwertigen Reste des Ammoniaks und primärer Aminbasen, sowie

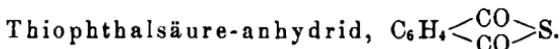
¹⁾ B. 17, 1176 [1884].

²⁾ Bl. [2] 47, 898.

durch die Oximidogruppe ersetzen. Bei der Oxydation mit Ferricyan-
kalium nach dem Verfahren von Jacobson¹⁾ liefert das Thioanil,
oder vielmehr das durch Auflösen in Alkali daraus entstandene Salz
der Thioanilsäure (I), nach dem Ansäuern eine Phenyl-benzthiazol-
carbonsäure der Formel II.



Experimenteller Teil.



Darstellung: 100 g käufliches Phthalsäureanhydrid werden mit 200 g
krystallisiertem Schwefelnatrium im Mörser verrieben, wobei Verflüssigung
eintritt. Man versetzt mit dem gleichen Volumen Wasser und läßt die nötigen-
falls filtrierte Lösung in überschüssige, verdünnte Salzsäure einlaufen. Es
scheidet sich zunächst ein Öl ab, welches wahrscheinlich die freie Thiophthal-
säure ist, das aber fast momentan zum Thioanhydrid erstarrt. Die Reaktion
verläuft niemals quantitativ, es entsteht vielmehr stets unter Abspaltung von
Schwefelwasserstoff und Eintritt von Wasser neben dem Thioanhydrid unge-
schwefelte Phthalsäure. Um diese von dem entstandenen Thioanhydrid zu
trennen, verreibt man die abgeschiedene Krystallmasse mit Sodalösung, bis
diese keine Phthalsäure mehr aufnimmt. Das Ungelöste besteht aus fast reinem
Thiophthalsäure-anhydrid. Ausbeute 76 g = 68½ % der Theorie.

Das aus Benzol oder Alkohol umkrystallisierte Thiophthal-
säure-anhydrid bildet farblose, bei 114° schmelzende Nadeln.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam läßt sich das Thiophthal-
säureanhydrid in Phthalid überführen. Man verfährt dabei folgender-
maßen:

10 g Thiophthalsäure-anhydrid werden fein zerrieben in Wasser suspen-
diert und in der Kälte mit 4 Atomen Natrium, das als 8-prozentiges Amalgam
zur Anwendung kommt, reduziert. Unter fortwährendem Umschütteln kühlt
man mit Wasser, filtriert und säuert das Filtrat vorsichtig an. Durch Soda
wird die entstandene Phthalsäure fortgenommen, das in Natriumcarbonat Un-
lösliche getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. Schmp. 75°.

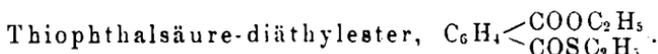
0.1966 g Subst.: 0.5153 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₈H₆O₂. Ber. C 71.62, H 4.51.

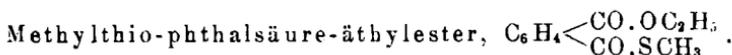
Gef. » 71.49, » 4.82.

Wenn nicht ausreichend gekühlt wird, geht die Reduktion anscheinend
weiter, während dann ein Teil unangegriffen bleibt. Doch sind diese Neben-
produkte immer tief verfärbt und bleiben schmierig, so daß sie nicht zu rei-
nigen sind.

¹⁾ B. 22, 908 [1889].



Dieser Ester wird am besten auf folgende Weise dargestellt: 7 g Thiophthalsäure-anhydrid werden in die erkaltete Lösung von 1 g Natrium in 20 g Äthylalkohol feingepulvert vorsichtig unter guter Kühlung eingetragen. Darauf werden, immer noch unter Kühlung, 7 g Äthyljodid zugegeben, wobei Entfärbung der Lösung und Abscheidung von Jodnatrium eintritt. Der Alkohol wird in der Kälte abgedunstet, der Ester mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Pottasche getrocknet und der Äther verjagt. Das Rohprodukt stößt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck dunkle Dämpfe aus und wird schwarz. Bei 10 mm Druck und ca. 194° geht der Ester farblos über, wird aber leicht durch geringe Mengen mitgerissenen Jods gebräunt.



1 g Natrium wird in 20 g absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten 7 g fein gepulvertes Thiophthalsäure-anhydrid zugesetzt, danach unter Kühlung 6.4 g Jodmethyl. Der Ester wird mit viel Wasser gefällt, abgehoben und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat zur Analyse zweimal im Vakuum unter 16 mm Druck und bei 209° überdestilliert. Ausbeute: 80% der Theorie.

0.1740 g Sbst.: 0.3764 g CO₂, 0.0841 g H₂O. — 0.1905 g Sbst.: 0.2029 g BaSO₄.

C₁₁H₁₂O₃S. Ber. C 58.89, H 5.39, S 14.30.

Gef. » 58.99, » 5.41, » 14.18.

Der Ester ist in reinem Zustande farblos und riecht ausgesprochen nach Knoblauch. Sein spez. Gewicht wurde zu 1.1923 gefunden.

Daß bei dieser Reaktion das zuerst in Gestalt von Natriumäthylat eingeführte Alkyl an den Sauerstoff, das zweite dagegen an den Schwefel tritt, ergibt sich aus dem Resultat der Verseifung, bei welcher neben Phthalsäure Äthylalkohol und Methylmercaptan entstehen. Letzteres wurde in Gestalt des Quecksilbersalzes isoliert. Man verfährt folgendermaßen:

5 g des Esters werden am Rückflußkühler mit alkoholischem Natron erhitzt, bis die Öltropfen verschwunden sind, was sehr rasch der Fall ist. Um Verluste an Mercaptan zu vermeiden, setzt man auf den Kühler ein doppelt gebogenes Rohr auf, das in Natronlauge eintaucht. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösungen wird das Mercaptan sofort in eine Lösung von überschüssigem Quecksilbercyanid hineindestilliert, wobei sich das Quecksilbermercaptid krystallinisch abscheidet. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt es bei 173°.

0.1412 g Sbst.: 0.0426 g CO₂, 0.0302 g H₂O.

C₂H₆S₂Hg. Ber. C 8.16, H 2.06.

Gef. » 8.23, » 2.39.

Äthylthio-phthalsäure-methylester, $C_6H_4 \begin{cases} COOCH_3 \\ CO SC_2H_5 \end{cases}$.

1 g Natrium wird in 30 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und in der Kälte 7 g Thiophthalsäure-anhydrid eingetragen; wenn es in Lösung gegangen ist, wird unter Kühlung 7 g Jodäthyl zugesetzt. Die weitere Verarbeitung ist die gleiche wie die der vorigen Verbindung. Zur Analyse wird der Ester zweimal im Vakuum destilliert. Ausbeute 75 % der Theorie.

0.1674 g Sbst.: 0.3597 g CO_2 , 0.0840 g H_2O . — 0.1638 g Sbst.: 0.1693 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{12}O_3S$. Ber. C 58.89, H 5.39, S 14.30.

Gef. » 58.60, » 5.61, » 14.23.

Der Äthylthio-phthalsäure-methylester zeigte denselben Siedepunkt, Geruch und die gleiche Farbe wie sein Isomeres; seine Dichte wurde zu 1.1906 ermittelt.

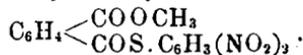
Die oben angegebene Konstitution des Esters ergibt sich aus seiner Spaltung in Phthalsäure, Methylalkohol und Äthylmercaptan, welche in derselben Weise ausgeführt wurde, wie sie oben bei der isomeren Verbindung beschrieben ist. Das Mercaptan wurde auch hier als Quecksilbersalz abgeschieden. Das Quecksilber-äthylmercaptid schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 86°.

0.1543 g Sbst.: 0.0840 g CO_2 , 0.0461 g H_2O .

$C_4H_{10}S_2Hg$. Ber. C 14.90, H 3.13.

Gef. » 14.85, » 3.34.

2.4-Dinitro-phenylthio-phthalsäure-methylester,



Diese Verbindung entsteht neben dem schon bekannten Tetra-nitro-diphenylsulfid¹⁾ bei der Einwirkung von Chlordinitrobenzol auf methyl-thiophthalsäures Natrium, das Einwirkungsprodukt von Natriummethylat auf Thiophthalsäure-anhydrid.

Beim Arbeiten in der Kälte entsteht lediglich das Sulfid; zur Gewinnung des Esters ist es daher erforderlich, die folgenden Versuchsbedingungen genau einzuhalten.

8.2 g Thiophthalsäure-anhydrid werden in die erkaltete Lösung von 1.15 g Natrium in 20 g Methylalkohol eingetragen. Nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit werden 10.1 g 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol, in Methylalkohol gelöst, zugegeben. Dabei tritt Rotfärbung — wahrscheinlich infolge intermediärer Bildung des Natriumsalzes des 2.4-Dinitro-thiophenols — auf. Nach kurzer Zeit scheidet sich Kochsalz ab. Nun wird eben aufgekocht; dabei hellt sich die Flüssigkeit auf und scheidet beim Erkalten einen gelben, krystallinischen Brei ab. Dieser wird abgesaugt und das Kochsalz

¹⁾ Beilstein und Kurbatow, A. 197, 77.

mit Wasser ausgewaschen. Die beiden Reaktionsprodukte sind ziemlich schwer zu trennen. Zunächst wird mit wenig heißem Benzol der Ester ausgezogen. Das ungelöst bleibende Sulfid wird zur Reinigung nochmals mit Benzol ausgekocht. Das im Benzol kalt Gelöste wird abgesaugt und der Rückstand nach öfterem Auswaschen mit Benzol aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 197°.

0.1842 g Sbst.: 0.2617 g CO₂, 0.0304 g H₂O. — 0.1180 g Sbst.: 16.4 ccm N (18.5°, 728 mm). — 0.1026 g Sbst.: 0.0680 g BaSO₄.

C₁₂H₆O₉N₄S. Ber. C 39.32, H 1.65, N 15.33, S 8.75.
Gef. » 39.13, » 1.86, » 15.59, » 9.10.

Der Ester, zu dessen Reindarstellung nur die Anteile verwandt wurden, die beim Auskochen mit wenig Benzol in Lösung gegangen waren, wird zur weiteren Reinigung mit Alkohol ausgekocht und dann nochmals aus Benzol umkrystallisiert, wodurch kleine, gelbe, kompakte Prismen vom Schmp. 121° erhalten werden.

0.1477 g Sbst.: 0.2680 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1092 g Sbst.: 7.4 ccm N (15°, 734 mm). — 0.1600 g Sbst.: 0.1064 g BaSO₄.

C₁₅H₁₀O₇N₂S. Ber. C 49.69, H 2.78, N 7.75, S 8.85.
Gef. » 49.49, » 2.99, » 7.76, » 9.13.

Der Ester löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol und Eisessig, weniger in Alkohol, Äther und Methylalkohol, gar nicht in Ligroin und Wasser.

Dithio-phthalsäure-dimethylester, C₆H₄ <math display="block">\begin{array}{l} \text{CO SCH}_3 \\ \text{COS CH}_3 \end{array}.

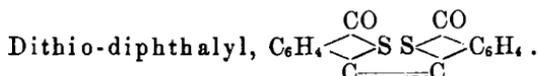
Durch Schwefelnatrium wird das Thiophthalsäure-anhydrid glatt zum dithio-phthalsäuren Natrium aufgespalten, wenn man es in der Kälte mit diesem in der theoretischen Menge verreibt. Die freie Dithio-phthalsäure ist unbeständig, sie geht sofort unter Schwefelwasserstoffabspaltung wieder in Thiophthalsäure-anhydrid über. Wird dagegen die Lösung des Natriumsalzes der Dithiosäure mit Jodmethyl oder Methylsulfat behandelt, so bildet sich der beständige Dimethylester der Säure. Zu seiner Darstellung verfährt man am besten nach folgender Vorschrift:

8.2 g Thiophthalsäureanhydrid werden mit 12.5 g krystallisiertem Natriumsulfid bis zur Verflüssigung verrieben, 2 Mol. Dimethylsulfat zugesetzt und geschüttelt, bis sich der Ester abscheidet. Er wird zur Reinigung zweimal aus Benzin umkrystallisiert und so in kleinen, gelbbraunen Blättchen oder Nadelchen vom Schmp. 124° erhalten.

0.1971 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.1888 g Sbst.: 0.3928 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀O₂S₂. Ber. C 53.05, H 4.46, S 28.85.
Gef. » 52.80, » 4.14, » 28.57.

Der Ester ist in Chloroform, Äther, Aceton, Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig leicht, weniger leicht in Benzin löslich. Ganz unlöslich ist er in Ligroin und Wasser. Bei der Verseifung, welche in der bei den Estern der Monothio-phthalsäure beschriebenen Weise vorgenommen wurde, entsteht Methylmercaptan, welches wieder als Quecksilberverbindung identifiziert wurde.

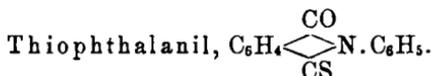


Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Natriumsalz der Dithio-phthalsäure beim Kochen seiner verdünnten wäßrigen Lösung. Es bildet sich dabei, allerdings nur in geringer Menge, das zuerst von Gabriel und Leupold¹⁾ beschriebene Dithio-diphthalyl.

15 g Thiophthalsäure-anhydrid werden mit 25 g käuflichem Schwefelnatrium verrieben. Die Masse verflüssigt sich und färbt sich gelb; nach Verlauf von mehreren Stunden ist sie tief rot geworden. Dann wird verdünnt, filtriert und gekocht. Dabei scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der aus Nitrobenzol in feinen Nadelchen krystallisiert. Das Nitrobenzol wird mit Alkohol ausgewaschen; der Schmelzpunkt der Verbindung wurde bei 335° gefunden.

0.1375 g Sbst.: 0.3272 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 0.2176 g BaSO₄.

C₁₆H₈O₂S₂. Ber. C 64.82, H 2.72, S 21.65.
Gef. » 64.90, » 2.93, » 21.89.



Zur Darstellung des Phthalanils ist es nicht nötig, molekulare Mengen von Phthalsäure und Anilin zu destillieren, wobei stets eine nicht unbedeutende Verkohlung stattfindet. Es genügt vielmehr, die Reagenzien in einem Rundkolben zu erhitzen, bis ein gleichmäßiges Sieden der ganzen Reaktionsmasse eintritt. Diese wird dann in eine flache Porzellanschale gegossen und noch warm zerkleinert. So werden 95 % der Theorie erhalten. Die Ausbeute ist ebenso gut, wenn man anstatt der Phthalsäure das käufliche Anhydrid verwendet.

Zur Darstellung des Thiophthalanils werden 50 g rohes Phthalanil in 650 g Xylol gelöst und in der Siedehitze 50 g fein gepulvertes Phosphor-pentasulfid zugesetzt. Unter andauerndem Schütteln wird 1½ Stunden zum lebhaften Sieden erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit tief dunkelbraun färbt und ungefähr ¼ des Anils in geschwefeltes Produkt übergeht. Weit besser, bis zu 80 %, ist die Ausbeute, wenn man eine geringe Menge Anilin, das an-

¹⁾ B. 31, 2648 [1898].

scheinend als Schwefel-Überträger wirkt, dem Xylol zusetzt. Man läßt die Reaktionsflüssigkeit im Kochkolben erkalten, wobei das Phthalanil zum größten Teil auskristallisiert, während die Thioverbindung fast ganz gelöst bleibt. Nun wird filtriert und mit Xylol nachgewaschen. Der Rückstand wird in genau derselben Weise mit dem schon einmal benutzten Phosphor-pentasulfid nochmals geschwefelt.

Das im kalten Xylol gelöst gebliebene Thiophthalanil wird folgendermaßen aufgearbeitet: Nachdem das Xylol mit Wasserdampf abgetrieben worden ist, wird das rohe Produkt mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge zur Thiophthalanilsäure aufgespalten, indem man am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr auftritt. Dann wird der Alkohol verjagt, von den ausgeschiedenen Verunreinigungen filtriert, mit viel Wasser verdünnt und angesäuert. Die sich halbfest abscheidende Thiophthalanilsäure ist fast farblos. Nun wird zum starken Kochen erhitzt, wobei die Säure unter Wasserverlust in ihr Anhydrid, das intensiv ziegelrot gefärbte Thiophthalanil, übergeht, teilweise jedoch Schwefelwasserstoff verliert. Daneben entsteht aber auch, und zwar schon beim Behandeln mit alkoholischem Natron, durch Anilin- und Schwefelwasserstoff-Abspaltung Phthalsäure. Um diese zu entfernen, filtriert man heiß und wäscht mit heißem Wasser nach. Das Thiophthalanil, das allerdings jetzt noch durch Phthalanil verunreinigt ist, krystallisiert aus Alkohol in rein roten, zentimeterlangen Nadeln. Schmelzpunkt nicht ganz scharf 144° . Doch ist es nicht möglich, die beigemengte ungeschwefelte Verbindung durch Umkrystallisieren zu entfernen, weshalb keine genauen Analysenwerte zu erzielen waren. Die besten waren folgende:

0.1862 g Sbst.: 0.4865 g CO_2 , 0.0673 g H_2O . — 0.1547 g Sbst.: 0.4020 g CO_2 , 0.0555 g H_2O . — 0.1631 g Sbst.: 8 ccm N (14° , 745 mm). — 0.1468 g Sbst.: 0.1325 g BaSO_4 .

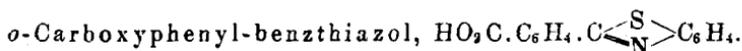
$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ONS}$. Ber. C 70.24, H 3.79, N 5.87, S 13.40.
Gef. » 71.26, 70.88, » 4.04, 4.01, » 5.65, » 12.39.

Das unaufgespaltene, rohe Anil, das noch nicht auf dem Wege über die Anilsäure gereinigt war, enthält höher geschwefelte Verbindungen, die erst durch die Behandlung mit alkoholischem Natron zerstört werden. Dieses rohe Produkt krystallisiert aus Alkohol in dunkelbraunen, bronzartig glänzenden Nadeln vom Schmp. $144\text{--}146^{\circ}$. Seine Analyse ergab im Gegensatz zu dem durch Aufspaltung gereinigten Thioanil zu niedrigen Kohlenstoff- und zu hohen Schwefelgehalt.

0.1484 g Sbst.: 0.3791 g CO_2 , 0.0476 g H_2O . — 0.1395 g Sbst.: 0.1551 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ONS}$. Ber. C 70.24, H 3.79, S 13.40.
Gef. » 69.67, » 3.59, » 15.27.

Das Thiophthalanil ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol, weniger in Methylalkohol, Benzin und Ligroin; ganz unlöslich ist es in Wasser. Von Natriumalkoholat wird es nicht angegriffen; Schwefelnatrium spaltet es dagegen leicht auf, wenn man krystallisiertes Schwefelnatrium auf dem Wasserbade schmilzt und 1 Mol Thioanil fein gepulvert in die heiße Schmelze einträgt. Das so gebildete dithio-phthalanilsaure Natrium spaltet beim Ansäuern und darauffolgenden Kochen Schwefelwasserstoff ab und geht wieder in das Thiophthalanil über. Die Veresterungsversuche mit Dimethylsulfat scheiterten an der Unmöglichkeit, den Dithio-phthalanilsäure-ester von dem Monothio-Körper zu trennen.



24 g rohes Thiophthalanil werden in einem Gemisch von 600 ccm zweifachnormaler Natronlauge und 200 ccm Alkohol durch 1½-stündiges Erhitzen am Rückflußkühler in Lösung gebracht. Dann wird der Alkohol verjagt und die Lösung filtriert, in der Kälte 600 g einer 20-proz. Lösung von Ferricyankalium zugesetzt und die Reaktionsflüssigkeit über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wird von den abgeschiedenen Eisenverbindungen filtriert, Salzsäure in möglichst geringem Überschuß zugegeben, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen, da sonst bei der Weiterverarbeitung das sich bildende Berliner Blau sehr störend wirkt. Das Rohprodukt wird in viel Wasser suspendiert, gekocht, zur Entfernung der Phthalsäure heiß filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Die zurückbleibende Säure wird in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Dann wird das Filtrat in der Siedehitze mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es schießen prismatische Kryställchen vom Schmp. 189° an.

0.1374 g Sbst.: 0.3320 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 4.9 ccm N (14°, 743 mm). — 0.1488 g Sbst.: 0.1460 g BaSO₄.

C₁₄H₉O₂NS. Ber. C 65,84, H 3,53, N 5,50, S 12,56.

Gef. » 65,90, » 3,63, » 5,62, » 12,62.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig; weniger in Methylalkohol, Toluol, Benzol und Chloroform. Fast unlöslich ist sie in Benzin, Ligroin und Wasser.

Bei der Untersuchung ihrer Salze stellte sich heraus, daß das in der Hitze vollkommen dissoziierende Ammoniumsalz und die in Wasser ebenfalls leicht löslichen Alkalisalze, sowie die unlöslichen der Schwermetalle von normaler Konstitution sind. Analysiert wurde das

Kupfersalz, $(C_{14}H_9O_2NS)_2Cu$, welches als hellblaue, feinkristallinische Masse ausfällt, wenn man die neutrale Ammoniumsalz-Lösung der Säure mit Kupfersulfatlösung versetzt.

0.1535 g Sbst.: 0.0211 g CuO.

$C_{28}H_{18}O_4N_2S_2Cu$. Ber. Cu 11.12. Gef. Cu 10.98.

Calciumsalz, $C_{14}H_9O_2NS \cdot CaOH$. Die Calciumverbindung der Säure wird stets als basisches Salz erhalten, sei es, daß man sie durch Zusatz von Chlorcalcium-Lösung zum Ammoniumsalz der Säure oder durch Kochen der freien Säure mit Calciumcarbonat und Wasser darstellt. Es scheidet sich nach 1—2-tägigem Stehen seiner Lösung in büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden, asbestähnlichen Nadeln aus.

0.2190 g Sbst.: 0.4292 g CO_2 , 0.0594 g H_2O . — 0.2193 g Sbst.: 8.6 ccm N (16.5°, 737 mm). — 0.1882 g Sbst.: 0.1473 g $BaSO_4$ — 0.2555 g Sbst.: 0.0451 g CaO.

$C_{14}H_9O_3NSCa$. Ber. C 53.97, H 2.91, N 4.51, S 10.30, Ca 12.89.

Gef. » 53.45, » 3.03, » 4.50, » 10.74, » 12.62.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_9O_2NS \cdot HCl$. Aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure krystallisiert das salzsaure Salz wohl aus, wird aber äußerst leicht hydrolysiert. Auf folgende Weise kann es unzersetzt erhalten werden: 1 g der Säure wird in über Natrium getrocknetem Äther gelöst und die Lösung filtriert. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff fällt das Salz krystallinisch nieder. Nach dem Absaugen wird es sofort in einen Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure gestellt, wobei es keine Salzsäure abspaltet.

0.1250 g Sbst.: 0.0598 g ClAg.

$C_{14}H_{10}O_2NSCl$. Ber. Cl 12.16. Gef. Cl 11.83

Methylester, $C_{14}H_9ONS \cdot OCH_3$. In eine filtrierte Lösung von 1 g Säure in 30 g Methylalkohol, der über Natrium destilliert ist, leitet man unter Eiskühlung trocknen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein und überläßt das Reaktionsgemisch einen Tag sich selbst. Alsdann wird der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand mit Soda verrieben und dieser zur Reinigung nochmals in konzentrierter Salzsäure gelöst, mit Soda gefällt und mit Äther aufgenommen. Der Äther wird abgedunstet und der Ester bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet. Er darf nicht aus gesättigten Lösungen umkrystallisiert werden, da er aus solchen immer ölig herauskommt. Aus der ungesättigten Ligroinlösung scheiden sich nach mehrstündigem Stehen schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 73° ab, während sich beim Anreiben nach sehr kurzer Zeit Blättchen bilden.

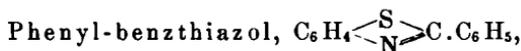
0.1580 g Sbst.: 0.3881 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.1108 g Sbst.: 5.3 ccm N (18.5°, 733 mm).

$C_{15}H_{11}O_2NS$. Ber. C 66.87, H 4.12, N 5.22.

Gef. » 66.99, » 4.40, » 5.40.

Der Ester ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Die Konstitution der Phenyl-benzthiazol-carbonsäure ergibt sich daraus, daß sie bei der trocknen Destillation ihres Calciumsalzes das bekannte¹⁾

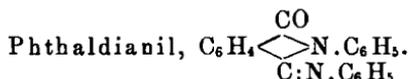


liefert. Das Calciumsalz wird im Kohlensäure-Strom aus einem kurzen Verbrennungsrohr destilliert, das Destillat mit Äther aufgenommen, die filtrierte Lösung verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 115°, wie angegeben.

0.1228 g Subst.: 0.3330 g CO₂, 0.0494 g H₂O.

C₁₃H₉NS. Ber. C 73.87, H 4.30.

Gef. » 73.95, » 4.50.



Diese Verbindung wurde zuerst von Vongerichten²⁾ aus Phthalyltetrachlorid und Anilin gewonnen.

Sie bildet sich leicht, wenn man das Thiophthalanil mit überschüssigem Anilin am Rückflußkühler kocht, bis die Schwefelwasserstoff-Entwicklung aufhört, was nach 2—3 Stdn. eintritt. Die Reaktionsmasse wird zur Entfernung des Anilins mit verdünnter Salzsäure behandelt, das Ungelöste in konzentrierter Salzsäure gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Wasser ausgefällt.

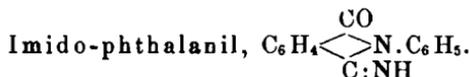
Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 150.5°. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der theoretischen.

0.1797 g Subst.: 0.5308 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.2692 g Subst.: 22.8 ccm N (19°, 727 mm).

C₂₀H₁₄ON₂. Ber. C 80.49, H 4.73, N 9.42.

Gef. » 80.20, » 5.03, » 9.47.

Die hier angegebene Bildungsweise zweifach amidierter Derivate der Phthalsäure gestattet es, auch solche Verbindungen darzustellen, welche zwei verschiedene Substituenten an den beiden Stickstoffatomen tragen.



24 g durch Aufspaltung gereinigtes Thio-phthalanil werden mit 14—15 g Harnstoff innig verrieben und in einem geräumigen Rundkolben im Ölbad auf 140—150° erhitzt, bis die anfangs lebhaft Schwefelwasserstoff-Entwick-

¹⁾ A. W. Hofmann, B. 12, 2360 [1879].

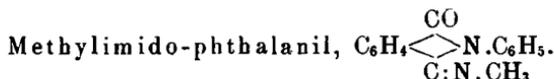
²⁾ B. 13, 420 [1880]; vergl. auch Kuhara und Komatsu, C. 1909, II, 908.

lung aufgehört hat (nach 3—4 Stdn.). Der Kolben wird nach dem Erkalten zerschlagen und die halbfestbleibende Masse mit kalter Natronlauge verrieben, bis nichts mehr in Lösung geht. Die Lösung wird filtriert und das Imido-phthalanil durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 170°. Erhalten wurden 14.3 g oder 64 % der Theorie.

0.1882 g Sbst.: 0.5220 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.1274 g Sbst.: 14.2 cem N (18.5°, 737 mm).

C₁₄H₁₀O N₂. Ber. C 75.62, H 4.54, N 12.64.
Gef. » 75.64, » 4.72, » 12.66.

Das Imido-phthalanil zeigt als echtes Amidin stark basische Eigenschaften, selbst in ganz verdünnter Salzsäure löst es sich noch auf. Zugleich hat es aber auch sauren Charakter; in Natronlauge ist es löslich, wird jedoch durch Kohleensäure wieder gefällt. Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Methylalkohol, Benzol und Äther, schwer in Benzin und Ligroin, kaum in Wasser.



Diese Verbindung wird am besten auf folgende Weise aus dem Imid dargestellt: 2 g Imido-phthalanil werden in überschüssiger Natronlauge gelöst und mit etwas mehr als 1 Mol Dimethylsulfat geschüttelt, bis die Öltropfen verschwunden sind. Dann wird die Reaktionsflüssigkeit über Nacht stehen gelassen. Die krystallinisch abgeschiedene Methylverbindung wird abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet. Aus Ligroin umkrystallisiert, schmilzt sie bei 145°. Gelbbraune, glänzende Blättchen.

0.1558 g Sbst.: 0.4342 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₁₅H₁₂ON₂. Ber. C 76.22, H 5.12.
Gef. » 76.01, » 5.09.

Das Methylimido-phthalanil ist in allen organischen Lösungsmitteln meist schon in der Kälte leicht löslich. Sein basischer Charakter ist ebenso ausgeprägt wie der des Imido-phthalanils, während es saure Eigenschaften naturgemäß nicht mehr zeigt.

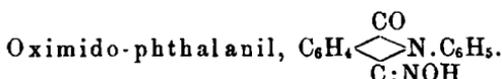


0.2 g Natrium werden in absolutem Äthylalkohol gelöst und nach dem Erkalten 2 g Imid zugesetzt. Nachdem es sich aufgelöst hat, werden 1.3 g Benzylchlorid zugegeben und dann 2 Stunden gekocht. Unter Abscheidung von Kochsalz hellt sich die Lösung auf. Der Alkohol wird abgedunstet und der Rückstand aus Ligroin unkrystallisiert. Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 120°.

0.1024 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{21}H_{16}ON_2$. Ber. N 8.99. Gef. N 9.15.

Die Benzylverbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.



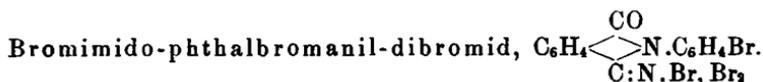
Zur Darstellung dieser Verbindung werden 2.5 g gereinigtes Thio-phthalanil in heißem Alkohol gelöst, 1 g Hydroxylaminsulfat und die berechnete Menge Soda zugesetzt. Unter stürmischer Schwefelwasserstoff-Entwicklung entfärbt sich die rote Lösung, und das Oximido-phthalanil fällt nieder. Es wird durch viel Wasser abgeschieden, abgesaugt und in Natronlauge gelöst. Aus dieser Lösung wird es durch Kohlendioxyd gefällt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es scheiden sich kleine, farblose Nadelchen aus, die bei 246° unter Zersetzung schmelzen.

0.1900 g Sbst.: 0.4909 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.1380 g Sbst.: 14 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 70.54, H 4.23, N 11.79.

Gef. » 70.47, » 4.47, » 11.46.

Das Oximido-phthalanil zeigt ziemlich stark sauren, aber keinen basischen Charakter mehr. Von den bisher bekannten Amidoximen unterscheidet es sich durch seine größere Beständigkeit. Es löst sich leicht in Aceton, Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Benzol, Chloroform, Äther und Methylalkohol, schwer in Benzin, Ligroin und Wasser.



Beim Bromieren des Imido-phthalanils werden 4 Atome Brom aufgenommen, von denen 2 langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen abgespalten werden. Dieses locker gebundene Brom ist wahrscheinlich perbromidartig an das Dibrom-Substitutionsprodukt angelagert, weshalb dem vollständig bromierten Körper die oben angegebene Konstitution beigelegt wurde.

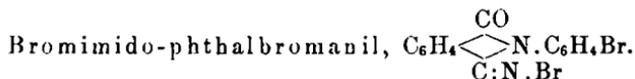
2 g Imid werden in Chloroform gelöst, filtriert und mit einer Lösung von überschüssigem Brom in Chloroform versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein kompakter, gelbbrauner Krystallbrei ab, der abgesaugt und mit Chloroform gewaschen wird. Erhalten 3.8 g.

Aus Eisessig krystallisiert der Körper in bräunlichen Nadeln, die beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bei 180° tief rotbraun und danach wieder heller werden; alsdann schmilzt die Verbindung bei 242°. Im Vakuum verliert sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff.

0.2185 g Sbst.: 0.2993 g AgBr.

$C_{14}H_8ON_2Br_4$. Ber. Br 59.23. Gef. Br 58.29.

Das Tetrabromid ist leicht in Alkohol und Methylalkohol, weniger in Eisessig löslich. Fast unlöslich ist es in den Kohlenwasserstoffen, in Äther und Chloroform.



Diese Verbindung erhält man am besten, wenn man das Tetrabromimid trocken auf 180° erhitzt, bis keine Bromdämpfe mehr entweichen. Das Rohprodukt krystallisiert man aus Eisessig um. Farblose Blättchen vom Schmp. 242° .

0.1948 g Sbst.: 0.3151 g CO_2 , 0.0425 g H_2O . — 0.1594 g Sbst.: 0.1571 g AgBr.

$C_{14}H_8ON_2Br_2$. Ber. C 44.20, H 2.12, Br 42.08.

Gef. » 44.12, » 2.44, » 41.94.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Dibromimids sind im allgemeinen die gleichen wie die des Perbromids, nur ist es in Chloroform und Äther leichter löslich. In Berührung mit Wasser spaltet es beim Kochen rasch, in der Kälte langsam Bromwasserstoff ab.

**399. Hermann Leuchs und Rudolph Anderson:
Über Derivate des Bisapomethyl-brucins. XII. Mitteilung
über Strychnos-Alkaloide.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen 14. Oktober 1911.)

Die Abspaltung von Methyl aus Brucin ist schon von Hanssen¹⁾ ausgeführt worden. Genauer untersucht wurde sie jedoch von Shenstone²⁾, dessen Angaben denen von Hanssen teilweise widersprechen. Beide Autoren verwendeten konzentrierte Salzsäure und erhitzen im Rohr. Shenstone erhielt so bis 80 % der für zwei Methoxygruppen berechneten Menge an Chlormethyl. Eine quantitative Abspaltung von Methyl in Form des Jodids erzielte M. Zeisel³⁾ nach seiner bekannten Methode. Allein es gelang nicht, das zweite Spaltstück zu isolieren; eine Angabe von Hanssen, der ein krystallisiertes Monoapomethylbrucin erhalten haben wollte, konnte von Shenstone

¹⁾ B. 17, 2266 [1884]; 18, 293, 1917 [1885].

²⁾ Soc. 43, 101.

³⁾ M. 6, 989.