

vom Schmp. 145—148° lieferte, die mit Phthalimidoäthyl-disulfoxyd (Schmp. 155°) gemischt bei 145—155° schmolz, also offenbar nicht ganz reines Disulfoxyd darstellt. B wurde völlig eingedampft, die dabei verbliebene Masse mit Essigester anhaltend innig verrieben und auf Ton gebracht; das äußerst wasserlösliche Produkt lieferte, nachdem eine in ihm als Chlorhydrat enthaltene Base mit Pikrinsäure gefällt und der Überschuß dieser Säure mit Äther ausgeschüttelt war, beim freiwilligen Verdunsten die charakteristischen Prismen des Taurins.

Die Phthalimidoäthyl-sulfinsäure folgt demnach in ihrem Verhalten gegen Salzsäure der Benzolsulfinsäure.

Den Mitteilungen des Hrn. Prof. Dr. med. A. Loewy hierselbst über die physiologischen Wirkungen der weiter oben genannten Schwefelverbindungen entnehmen wir Folgendes:

Salzsaures Aminopropyl-phenyl-sulfon ist erheblich giftiger als Aminoäthyl-phenyl-sulfon sowohl bei Fröschen wie bei Meerschweinchen. Ähnliche Unterschiede zeigen sich bei den Sulfiden: Aminoäthylmethyl-sulfid-Chlorhydrat rief bei einigen Fröschen (untere Grenze der Giftigkeit = 0.1 g) lähmungsartige Schwäche hervor, während Aminoäthyl-phenyl-sulfid-Chlorhydrat sich für Meerschweinchen als Krampfgift, für Frösche als Nerven- und Herzgift erwies. Hr. Prof. Loewy wird darüber an anderer Stelle ausführlicher berichten.

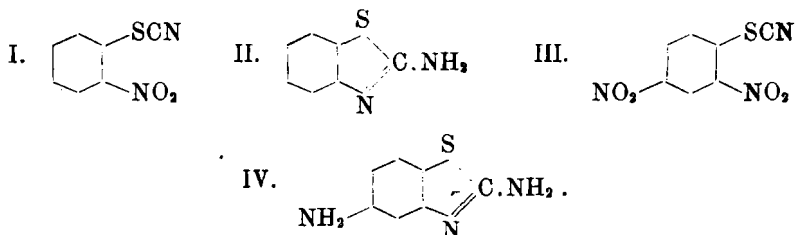
#### 485. Fr. Fichter und Theodor Beck: Die elektrolytische Reduktion nitrierter Rhodan-benzole.

(Eingegangen am 6. Dezember 1911.)

Hermann A. Müller<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium das *o*-Nitro-rhodan-benzol, das *p*-Nitro-rhodan-benzol und das 2.4-Dinitro-rhodan-benzol nach verschiedenen Methoden reduziert. Alkoholisches Schwefelammonium greift sofort die Rhodangruppe an, spaltet sie und liefert aus *p*-Nitro-rhodan-benzol 4.4'-Dinitro-diphenyl-disulfid, aus 2.4-Dinitro-rhodan-benzol 4.4'-Diamino-2.2'-dinitro-diphenyl-disulfid. Salzsaure Stannochlorid-Lösung dagegen reduziert vor allem die Nitrogruppen; befindet sich eine der entstehenden Aminogruppen in *ortho*-Stellung zur Rhodangruppe, so tritt Ringschluß zu einem Thiazol-Derivat ein, in-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Farben-Industrie 5, 357 [1906]; Diss., Basel 1905.

dem aus *o*-Nitro-rhodan-benzol (I) das »Amido-phenylsenföle« (II) (A. W. Hofmanns<sup>1)</sup>), aus 2,4-Dinitro-rhodan-benzol (III) das  $\mu$ -*p*-Diamino-benzothiazol (IV) erhalten wurde. Über den Verlauf des Ringschlusses boten die Versuche keine Anhaltspunkte.



Wir haben nun das Rhodan-benzol, das *o*-Nitro-rhodan-benzol, das *p*-Nitro-rhodan-benzol und das 2,4-Dinitro-rhodan-benzol an Bleikathoden und an Kupferkathoden elektrolytisch reduziert und sind zu neuen Reduktionsprodukten und zu neuen Gesichtspunkten für die Auffassung des Thiazol-Ringschlusses gelangt. Die elektrolytische Reduktion wirkt an Bleikathoden viel energischer als an Kupferkathoden; dementsprechend fanden wir einen Angriff der Rhodangruppe nur an Bleikathoden.

#### A. Elektrolytische Reduktion des Rhodan-benzols.

6.75 g Rhodan-benzol (Phenyl-rhodanid), gelöst in doppelnormaler alkoholischer Schwefelsäure, wird in einer kleinen Tonzelle durch eine kolbenförmige Bleikathode, die in rasche Rotation versetzt werden kann<sup>2)</sup>, kräftig gerührt und gleichzeitig mit einer Stromdichte von 0.02 A/qcm reduziert; als Anode dient ein gelochtes Bleiblech in doppelnormaler Schwefelsäure. Man leitet das Doppelte der nach der Gleichung



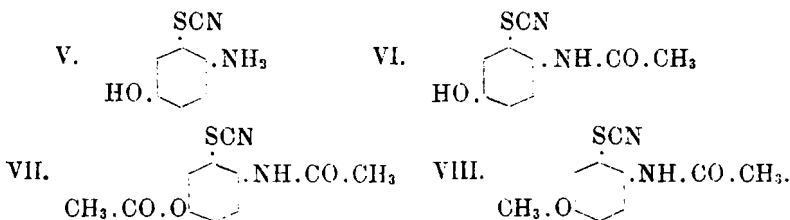
berechneten Strommenge ein und beobachtet bald nach Beginn der Elektrolyse den Geruch nach Thiophenol. Die Ausbeute an Thiophenol betrug, nach dem Destillieren mit Wasserdampf durch Ausfällen mit Bleiacetat bestimmt, 57.5 % bei einer Temperatur des Elektrolyten von 20–24°.

<sup>1)</sup> B. 12, 1129 [1879].

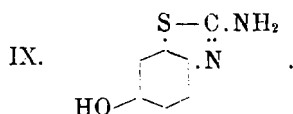
<sup>2)</sup> Fichter und Tamm, B. 43, 3032 [1910]; Fichter und Bernoulli, Z. El. Ch. 13, 810 [1907]. Die kolbenförmige Blei-rührerkathode wird wesentlich brauchbarer, wenn man in den Stiel einen starken Eisendraht eingießt, weil dadurch die beim raschen Rotieren durch Zentrifugalkraft hervorgerufenen Verbiegungen des Stiels vermieden werden.

B. Elektrolytische Reduktion von *o*-Nitrorhodan-benzol.

An Bleikathoden liefert *o*-Nitrorhodanbenzol *o*-Amino-phenylmercaptan (gefaßt als Chlorhydrat des 2.2'-Diamino-diphenyl-disulfids) und  $\mu$ -Amino-benzothiazol (II); das letztere ist das hauptsächlichste, ja in vielen Fällen das einzige Produkt der Reduktion. An Kupferkathoden entsteht durch Umlagerung des als Zwischenprodukt anzunehmenden Hydroxylamin-Derivates schließlich 1-Rhodan-2.5-amino-phenol (V), das durch Acetylieren und Methylieren in die Abkömmlinge der Formeln VI, VII und VIII übergeführt und dadurch näher charakterisiert wurde.



Nach den Beobachtungen Hermann A. Müllers mochte es scheinen, daß jede Aminogruppe in *ortho*-Stellung zu einer unangegriffenen Rhodangruppe durch intramolekulare Umlagerung den Thiazolring schließe. Man sollte dann erwarten, daß auch die durch Umlagerung des Hydroxylamins entstehende Aminogruppe zu dem Ringschluß fähig sei, und daß das an Kupferkathoden erhaltene Reduktionsprodukt nicht die Formel V, sondern die isomere Formel IX eines  $\mu$ -Amino-5-oxy-benzothiazols-1.2 besitze.

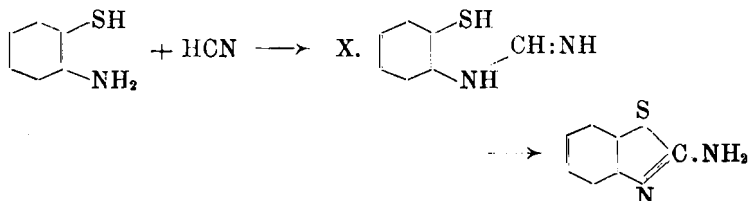


Aber dagegen spricht ein gewichtiger Grund: H. A. Müller hat nämlich am  $\mu$ -*p*-Diamino-benzothiazol nachgewiesen, daß nur die »aromatische« Aminogruppe diazotierbar ist, nicht aber die an den Thiazolring gebundene; in dem vorliegenden 1-Rhodan-2.5-amino-phenol reagiert indes die Aminogruppe in durchaus normaler Weise mit salpetriger Säure, und die diazotierte Lösung läßt sich mit  $\beta$ -Naphthol zu einem Azokörper verbinden. Also kann nur die Formel V der richtige Ausdruck für die Konstitution des an Kupferkathoden erhaltenen Rhodan-aminophenols sein.

Ebenso weist folgende Beobachtung auf eine verschiedene Konstitution der an Blei- und Kupfer-Kathoden erhaltenen Reduktionsprodukte hin. Das  $\mu$ -Amino-benzothiazol ist eine so schwache Base,

daß es aus der verdünnt-schwefelsauren Reduktions-Flüssigkeit infolge von Hydrolyse als freie Base auskristallisiert; im Gegensatz dazu bildet das 1-Rhodan-2.5-amino-phenol durchaus beständige Salze, trotzdem bei gleichartiger Konstitution eine weitere Abschwächung des Basen-Charakters durch das eintretende Phenolhydroxyl zu erwarten gewesen wäre.

Wenn aber diese Überlegungen richtig sind, so kann der Thiazolringschluß nicht durch einfache intramolekulare Reaktion erfolgen. Die besondere Wirkung der Bleikathode beruht vielmehr auf ihrer Fähigkeit, die Rhodangruppe zu spalten, und die Spaltung wird im vorliegenden Fall durch das gelegentlich gefaßte *o*-Amino-phenylmercaptan bezw. das entsprechende Disulfid bestätigt. Die Spaltprodukte, *o*-Amino-phenylmercaptan und Cyanwasserstoff, reagieren dann wieder miteinander, vielleicht unter Bildung eines Zwischenproduktes X,



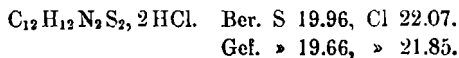
das seinerseits unter Verlust zweier Wasserstoffatome leicht den Thiazolring schließen kann. Der abzuspaltende Wasserstoff würde durch das als Zwischenstufe der Reduktion auftretende Nitroso-Derivat oder durch den Luftsauerstoff oxydiert.

### 1. Reduktion an Bleikathoden.

4.5 g *o*-Nitro-rhodan-benzol, gelöst in 100 ccm warmer 2-n. alkoholischer Salzsäure, werden an der Blei-Rührerkathode mit 0.016 A/qcm in einer Tonzelle reduziert, bis beinahe das Doppelte der nach der Gleichung



berechneten Strommenge durchgeleitet ist. Der filtrierte Elektrolyt wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und die rückständige Masse mit wenig Wasser aufgenommen. Die Lösung zeigt Mercaptan-Reaktion: sie wird mit Ferrichlorid oxydiert und liefert dann kleine Nadelchen des salzsauren Salzes von 2.2'-Diamino-diphenyl-disulfid<sup>1)</sup>.



<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, B. 12, 2363 [1879].

Die Ausbeute an diesem Salz ist schlecht, und schwankend, und bei manchen Versuchen wurde es überhaupt nicht erhalten. Als Hauptprodukt der Reaktion entsteht aber regelmäßig  $\mu$ -Aminobenzothiazol; zu seiner Darstellung wurde das Arbeiten in doppeltnormaler alkoholischer Schwefelsäure als vorteilhafter befunden.

4.5 g *o*-Nitrorhodanbenzol, in 175 ccm 2-n. alkoholischer Schwefelsäure in der Wärme gelöst, werden in einer Tonzelle an der Bleirührerkathode mit 0.025 A/qcm und mit  $\frac{3}{4}$  der berechneten Strommenge reduziert. Die von etwas unverändertem Ausgangsmaterial abfiltrierte Lösung wird im Vakuum auf ein Drittel ihres Volumens eingengt und setzt dann nach eintägigem Stehen glänzende Krystalle von  $\mu$ -Aminobenzothiazol ab, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmp. 129°<sup>1)</sup> aufweisen und mit Chlorkalk in der wäßrigen Lösung eine dunkle Violettfärbung geben.

$C_7H_6N_2S$ . Ber. S 21.36. Gef. S 21.22.

## 2. Reduktion an Kupferkathoden.

Eine Lösung von 4.5 g *o*-Nitrorhodanbenzol in 250 ccm 2-n. alkoholischer Schwefelsäure wird in einer Tonzelle an einer rotierenden Kupfer-Kolbenkathode mit 0.019 A/qcm und  $\frac{3}{4}$  der berechneten Strommenge reduziert und die erhaltene Lösung im Vakuum vom Alkohol fast völlig befreit. Aus der stark sauren Lösung krystallisiert beim Stehen das Sulfat des 1-Rhodan-2.5-amino-phenols in weißen, verfilzten Nadelchen, die im Gooch-Tiegel abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet werden. Das Salz ist sehr leicht löslich; übergießt man es mit einem Tropfen Wasser, so erhält man eine klare Lösung, die aber nach wenigen Augenblicken wieder krystallinisch erstarrt, vermutlich unter Bildung eines säureärmeren Salzes, das indes ebenfalls sehr leicht löslich ist.

$C_7H_6ON_2S, H_2SO_4 + H_2O$ . Ber.  $H_2SO_4$  34.76, Gesamt-S 22.72.  
Gef. » 34.40, » 22.30.

Eine direkte Bestimmung des Krystallwassers wird durch die bei 110° eintretende Zersetzung des Salzes unmöglich gemacht.

Bei der Anwendung doppeltnormaler alkoholischer Salzsäure als Kathodenflüssigkeit erhält man unter sonst vollkommen gleichen Bedingungen das in weißen, langen Nadeln krystallisierende Chlorhydrat des 1-Rhodan-2.5-amino-phenols, das z. T. schon während

<sup>1)</sup> H. A. Müller gibt 129—130°, A. W. Hofmann 129°, Fromm (A. 275, 47 [1893]) 132° an.

der Elektrolyse ausfällt, z. T. durch Eindampfen der Lösung erhalten und aus verdünnter Salzsäure kristallisiert wird.

$C_7H_6ON_2S, HCl$ . Ber. Cl 17.49. Gef. Cl 17.37, 17.47.

### 3. 1-Rhodan-2-amino-5-phenol (V).

Beim Versetzen einer konzentrierten, wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit konzentrierter Natriumacetatlösung erhält man eine ölige, rasch erstarrende Fällung von 1-Rhodan-2-amino-5-phenol, das aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Wasser in Form glänzender, nicht ganz weißer Blättchen vom Schmp.  $121^\circ$  herauskommt. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff und färbt sich leicht infolge oxydierender Einflüsse (sie bräunt sich schon bei  $40^\circ$  bei der Schmelzpunktsbestimmung).

$C_7H_6ON_2S$ . Ber. S 19.29. Gef. S 19.08.

### 4. 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenol (VI).

Das durch vorsichtiges Acetylieren des Sulfates mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhaltene 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenol kristallisiert aus Alkohol in fast weißen, verfilzten, feinen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei  $206^\circ$ . Es ist unlöslich in kaltem Wasser, aber löslich in verdünnter, kalter Natronlauge, aus der es beim Ansäuern wieder ausfällt.

$C_9H_8O_2N_2S$ . Ber. N 13.49, S 15.40.

Gef. » 14.06, » 15.13.

### 5. 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenolacetat (VII).

Das oben beschriebene 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenol wird mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat im Ölbad am Rückflußkühler zwei Stunden gekocht und nach dem Abkühlen durch Eiswasser das Diacetylderivat abgeschieden. Das 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenolacetat bildet, aus Alkohol kristallisiert, hübsche Täfelchen von rhombischem Habitus, die aber immer durch hartnäckig festgehaltene Farbstoffe einen bräunlichen Ton anweisen. Bei etwa  $170^\circ$  tritt Bräunung, bei  $183^\circ$  Schmelzung ein. Kalte Natronlauge löst nicht, aber beim Kochen tritt Verseifung und Lösung ein, und mit Säuren fällt dann das Acetaminoderivat vom Schmp.  $206^\circ$  aus.

$C_{11}H_{10}O_3N_2S$ . Ber. N 11.22, S 12.82.

Gef. » 11.39, » 12.73.

### 6. 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenolmethyläther (VIII).

Eine Lösung von 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenol in Natronlauge, mit Dimethylsulfat methyliert, scheidet den Methyläther in dicken Flocken aus. Er wird aus heißem Wasser in verfilzten, glänzenden, weißen Nadelchen vom Schmp.  $81^\circ$  erhalten und ist in Alkohol und Äther löslich.

$C_{10}H_{10}O_2N_2S$ . Ber. S 14.43. Gef. S 14.19.

7. 1-Rhodan-5-phenol-2-azo- $\beta$ -naphthol.

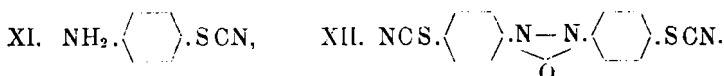
Das Sulfat von 1-Rhodan-2-amino-5-phenol wird diazotiert und mit einer alkalischen Lösung von  $\beta$ -Naphthol zusammengebracht. Der Azokörper fällt langsam aus; er wird am besten aus Eisessig krystallisiert und bildet schöne Nadeln von starkem Glanz und roter Farbe, die bei 130° schmelzen. Die Krystalle lösen sich in Alkohol mit roter, in konzentrierter Salzsäure mit violetter Farbe.

$C_{17}H_{11}O_2N_3S$ . Ber. S 9.98. Gef. S 9.65.

C. Elektrolytische Reduktion von *p*-Nitro-rhodan-benzol.

Die elektrolytische Reduktion des *p*-Nitro-rhodan-benzols liefert an Bleikathoden und an Kupferkathoden dasselbe Endprodukt, indem in normaler Weise die Nitrogruppe bis zur Aminogruppe reduziert wird, während die Rhodangruppe unverändert bleibt: es entsteht *p*-Rhodan-anilin (XI). Dieser einfache Reaktionsverlauf wird durch Überführung des *p*-Rhodan-acetanilids in das bekannte 4,4'-Di-acetamino-diphenyl-disulfid erhärtet; die Spaltung der Rhodangruppe vollzieht sich glatt mit Hilfe von alkoholischem Schwefelammonium.

An Kupferkathoden kann eine Zwischenstufe der Reduktion gefaßt werden, indem das schwer lösliche *p*-Rhodan-azoxybenzol (XII) ausfällt, das indes bei Fortsetzung der Elektrolyse wieder in Lösung geht und sich schließlich mit einem genügenden Stromüberschuß vollständig in *p*-Rhodan-anilin verwandelt:



## 1. Reduktion an Bleikathoden.

4.5 g *p*-Nitro-rhodanbenzol, gelöst in 300 ccm 2-n. alkoholischer Salzsäure, werden an der Blei-rührerkathode mit einer Stromdichte von 0.025 A/qcm und mit  $\frac{5}{4}$  der berechneten Strommenge reduziert. Die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich fast vollständig und läßt beim Erkalten das Chlorhydrat des *p*-Rhodan-anilins ausfallen, dessen Menge durch Einengen der Lösung vermehrt wird. Man krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol um.

$C_7H_8N_2S \cdot HCl$ . Ber. S 17.19, Cl 19.00.

Gef. » 16.96, » 19.97, 19.65.

## 2. Reduktion an Kupferkathoden.

4.5 g *p*-Nitro-rhodan-benzol, gelöst in 300 ccm 2-n. alkoholischer Salzsäure, werden an der Kupfer-rührerkathode mit einer Stromdichte von 0.025 A/qcm reduziert. Die Lösung färbt sich stark gelb und

wird trübe, und nach dem Einleiten von einem Drittel oder der Hälfte der für die vollständige Reduktion der Nitrogruppe berechneten Strommenge ist das *p*-Rhodan-azoxybenzol reichlich ausgeschieden. Man saugt ab und krystallisiert aus heißem Alkohol: das *p*-Rhodan-azoxybenzol bildet sehr kleine, rötlich-gelbe Blättchen vom Schmp. 170—171°, von indifferentem Charakter, die sich in Natronlauge nur beim Kochen allmählich lösen und mit konzentrierter Schwefelsäure nach kurzer Zeit tief rotviolett gefärbt werden.

$C_{14}H_8ON_4S_2$ . Ber. N 17.98, S 20.53.

Gef. » 18.20, » 19.98.

Die vom *p*-Rhodan-azoxybenzol abgesaugte Lösung gibt beim Einengen im Vakuum eine kleine Menge des oben beschriebenen *p*-Rhodan-anilin-Chlorhydrats, das durch weitere Reduktion aus dem Azoxy-Körper entstanden ist. Man kann auch vom fertigen *p*-Rhodan-azoxybenzol ausgehen und dieses in alkoholisch-salzsaurer Lösung an Kupferkathoden bis zum *p*-Rhodan-anilin reduzieren, wobei indes die Schwerlöslichkeit des Azoxy-Körpers störend wirkt.

### 3. *p*-Rhodan-acetanilid.

Statt aus dem Chlorhydrat des *p*-Rhodan-anilins die ölige Base frei zu machen, wurde durch Acetylieren das wohl charakterisierte *p*-Rhodan-acetanilid dargestellt. Es löst sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Chloroform und wird aus letzterem umkrystallisiert. In Wasser, Benzol und Toluol ist es kaum löslich. Es bildet glänzende, flache Nadelchen und schmilzt bei 181°.

$C_9H_8ON_2S$ . Ber. C 56.19, H 4.19, S 16.68.

Gef. » 55.96, » 4.58, » 16.82.

2.5 g *p*-Rhodan-acetanilid werden mit alkoholischem Ammoniak übergossen und Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei tiefe Rotfärbung und Lösung eintritt. Man versetzt mit Wasser, kocht zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs (bis Bleiacetat nur noch gelbes Mercaptid fällt) und oxydiert mit Ferrichlorid, wodurch »Dithioacetanilid« als bräunlich-weißer Niederschlag gefällt wird, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 218° und die von E. B. Schmidt<sup>1)</sup> geschilderten Eigenschaften aufweist.

$C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$ . Ber. S 19.30. Gef. S 19.05.

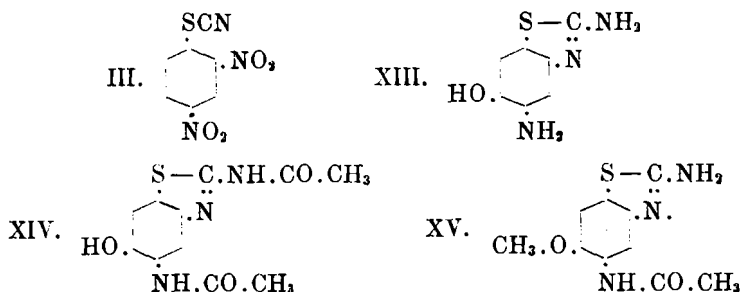
### D. Elektrolytische Reduktion von 2.4-Dinitro-rhodan-benzol.

An Bleikathoden wird 2.4-Dinitro-rhodan-benzol (III) reduziert zu den Salzen einer Base, die nach ihrer Zusammensetzung und nach ihren Eigenschaften als 4- $\mu$ -Diamino-5-oxy-benzothi-

<sup>1)</sup> B. 11, 1171 [1878]. K. A. Hofmann, B. 27, 2814 [1894] gibt als Schmp. 205° an.



azol-1.2 (XIII) aufzufassen ist. Ihre Bildung erklärt sich durch Reduktion der *ortho*-ständigen Nitrogruppe zur Aminogruppe, die dann nach dem beim *o*-Nitro-rhodan-benzol geschilderten Mechanismus mit der Rhodangruppe den Aminothiazol-Ring schließt. Die *para*-ständige Nitrogruppe wird ebenfalls reduziert, jedoch nur bis zum Hydroxylamin-Derivat, das sich in das *o*-Aminophenol umlagert. Der Verlauf der Reduktion ist bezüglich dieser letzten Phase durchaus vergleichbar demjenigen beim 2.4-Dinitro-toluol bzw. beim 2-Amino-4-nitro-toluol, das nach Gattermann<sup>1)</sup> bei elektrolytischer Reduktion an Platin-kathoden in starker Schwefelsäure 2.4-Diamino-5-kresol liefert.



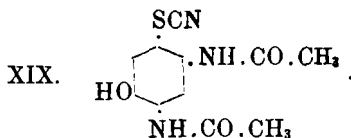
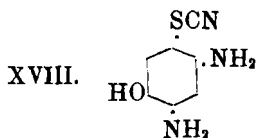
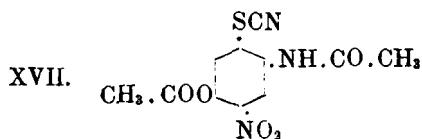
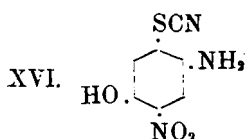
Für die Richtigkeit der Formel XIII spricht ferner folgender Umstand. Durch Acetylieren entsteht ein in Alkali noch lösliches Diacetamino-Derivat (XIV), das beim Methylieren in alkalischer Lösung eine Acetylgruppe durch Verseifung verliert. Die Aminogruppe am Thiazol-Kern ist weniger stark basisch als die aromatische Aminogruppe: die beobachtete partielle Verseifung beweist in der Tat die Ungleichheit der beiden Aminogruppen und führt zur Formel XV für den erhaltenen Methyläther.

An Kupferkathoden in schwefelsaurer Lösung reduziert sich das 2.4-Dinitro-rhodan-benzol zunächst nur an einer der beiden Nitrogruppen und liefert ein Rhodan-nitro-amino-phenol-Sulfat, das sich aus drei Äquivalenten Base und zwei Äquivalenten Säure zusammensetzt und durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Man muß annehmen, daß die *ortho*-ständige Nitrogruppe zuerst angegriffen wird, und daß das Hydroxylamin-Derivat sich in normaler Weise zum *p*-Amino-phenol umlagert. Dem Rhodan-nitro-amino-phenol käme demnach die Formel XVI, seinem Acetylderivat die Formel XVII zu.

Bei weiterer Reduktion wird auch die zweite Nitrogruppe angegriffen und völlig reduziert; das entstehende 1-Rhodan-2.4-diamino-5-phenol (XVIII) ist mit dem 4- $\mu$ -Diamino-5-oxy-benzothiazol-1.2

<sup>1)</sup> B. 26, 1848 [1893].

(XIII) isomer und teilt mit ihm die Empfindlichkeit gegen oxydierende Agenzien. Es unterscheidet sich aber durch die Eigenschaften seiner Abkömmlinge. Von diesen ist das Diacetyl-Derivat (XIX) mit dem entsprechenden Diacetyl-Derivat (XIV) isomer, weicht jedoch im Schmelzpunkt stark von ihm ab.



Das Arbeiten mit 2,4-Dinitro-rhodan-benzol ist sehr erschwert durch seine geringe Löslichkeit. Die großen Lösungsvolumina lassen sich nicht gut mit der Rührerkathode bewältigen. Wir fanden es darum vorteilhafter, großflächige Blech- oder Drahtnetz-kathoden im äußeren Raum des Elektrolysierapparates anzuordnen. Wegen der geringen Löslichkeit muß man in der Hitze und mit bedeutenden Stromüberschüssen arbeiten; das führt zur Anwendung großer Stromstärken, wodurch die Lösung warm erhalten und infolge der kräftigen Gasentwicklung stark durchgerührt wird.

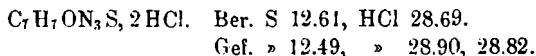
#### 1. Reduktion an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung.

5 g 2,4-Dinitro-rhodan-benzol werden in 380 ccm siedendem Alkohol gelöst, mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und an einem gelochten Bleiblech von 240 qcm Oberfläche bei einer Stromdichte von 0.033—0.038 A/qcm mit 26—27 Ampèrestunden, d. h. mit dem Dreifachen der berechneten Strommenge, reduziert. Die Lösung wird anfänglich dunkelbraun und undurchsichtig, hellt sich dann wieder auf und erscheint zum Schluß ganz hellgelb. Beim Stehen krystallisiert das Sulfat des 4- $\mu$ -Diamino-5-oxy-benzothiazols-1.2 (XIII) langsam in feinen, weißen Nadeln aus; engt man zur Beschleunigung ein, so färbt sich die Lösung leicht dunkel. Das Salz wird am besten gereinigt durch Auskochen mit Alkohol. Es löst sich in Wasser und kann aus verdünnter Essigsäure oder Schwefelsäure krystallisiert werden. Ferrichlorid gibt in der säurefreien Lösung in der Kälte braune Färbung, beim Kochen ein tiefes Violett. Natriumhypochlorit gibt eine braune Fällung.

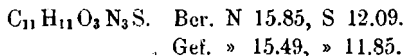
$C_7H_7ON_3S, H_2SO_4$ . Ber.  $H_2SO_4$ , 35.12, Gesamt-S 22.96.  
Gef. " 35.01, " 22.53.

## 2. Reduktion an Bleikathoden in salzsaurer Lösung.

Die Reduktion in salzsaurer Lösung verläuft genau wie diejenige in schwefelsaurer Lösung, doch ist das entstandene Chlorhydrat sehr leicht löslich und fällt nur bei bestimmten Konzentrationen rein aus.

3. 4- $\mu$ -Diacetamino-5-oxy-benzo-thiazol-1.2 (XIV).

Erhitzt man das Sulfat mit Essigsäureanhydrid, so wird es unter plötzlichem Aufkochen klar mit brauner Farbe gelöst; beim Vermischen mit Wasser fällt das Acetyl-Derivat aus, das durch Lösen in heißem Eisessig und durch Zusatz von heißem Wasser in weißen Nadeln vom Schmp. 268° erhalten wird. Es ist in siedendem Wasser etwas, in kalter Natronlauge leicht löslich.

4. 4-Acetamino- $\mu$ -amino-5-methoxy-benzo-thiazol-1.2 (XV).

Man löst 4- $\mu$ -Diacetamino-5-oxy-benzo-thiazol-1.2 in Natronlauge, gibt dazu Dimethylsulfat, schüttelt und beendet die unter Selbsterwärmung eintretende Reaktion durch kurzes Kochen. Der ausgeschiedene Methyläther wird aus verdünnter Essigsäure kristallisiert und bildet weiße, sehr kleine Kryställchen vom Schmp. 257—258°. Er ist in heißem Wasser etwas, in verdünnten Säuren leicht löslich.



## 5. Reduktion an Kupferkathoden in schwefelsaurer Lösung.

4.5 g 2.4-Dinitro-rhodan-benzol ( $\frac{1}{50}$  Mol.) werden in 380 ccm siedendem Alkohol gelöst, mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt und an einem Kupferdrahtnetz mit 0.05—0.06 A/1cm reduziert. Der Elektrolyt färbt sich dunkler und scheidet das Sulfat des 1-Rhodan-2-amino-4-nitro-5-phenols ab. Meist bildet der Niederschlag voluminöse, grünlichgelbe Flocken, nur in einzelnen Fällen war er feinkristallinisch, aus grünen Nadelchen bestehend. Nach dem Einleiten von etwa 10 Amperestunden ist das Maximum der Ausscheidung erreicht; elektrolysiert man weiter, so erzielt man nach etwa 25 Amperestunden Aufhellung der Lösung unter Verschwinden des größten Teiles des anfänglichen Niederschlags. Filtriert man nun noch vorhandenes gelbes Sulfat ab, so fällt aus der Lösung das rötlich-weiße, kristallisierte Sulfat des 1-Rhodan-2.4-diamino-5-phenols aus.

## 6. Sulfat des 1-Rhodan-2-amino-4-nitro-5-phenols (XVI).

Das grünlichgelbe Sulfat wird zur Entfernung anhaltenden Dinitro-rhodan-benzols tüchtig mit Alkohol ausgekocht. Es ist nicht nur

in Alkohol, sondern auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich, doch läßt sich die Sulfatbestimmung mit einer Lösung in kochender, verdünnter Salzsäure durchführen. Natronlauge löst das Salz mit tieferer Farbe, die Lösung wird durch Säuren wieder hellgelb gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine purpurrote Färbung.



Ber. C 34.44, H 2.34, N 17.27,

Gef. » 34.34, 34.15, » 1.95, 2.25, » 17.22, 16.88, 16.95,

Ber. Gesamt-S 17.52, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 13.41.

Gef. » 18.09, 17.43, 17.38, » 13.46.

Aus 4.5 g 2.4-Dinitro-rhodan-benzol erhält man unter den angegebenen Verhältnissen 1.5 g des gelben Sulfats. Niedrigere und höhere Stromdichten, sowie reichlichere oder spärlichere Zusätze von Schwefelsäure zum Elektrolyten geben schlechtere Ausbeuten.

#### 7. 1-Rhodan-2-acetamino-4-nitro-5-phenolacetat (XVII).

Durch Acetylieren des gelben Sulfats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man bei der Abscheidung mit Eiswasser ein nicht ganz einheitliches Produkt. Wird aber dieses in siedendem Essigsäureanhydrid gelöst, so bekommt man mikrokristallinische, hellgelbe Ausscheidungen, die über Kali im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Schon die Luftfeuchtigkeit bedingt Verseifung am Phenolhydroxyl unter stärkerer Gelbfärbung, und Natronlauge löst den Körper schon in der Kälte fast sofort mit dunkelgelber Farbe auf.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. N 14.27, S 10.85.

Gef. » 14.42, » 10.91.

#### 8. Sulfat des 1-Rhodan-2.4-diamino-5-phenols (XVIII).

Das Sulfat wird aus schwefelsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert und bildet hellgraue, silberglänzende, kleine Blättchen. Die wäßrige Lösung gibt mit Ferrichlorid eine tiefgrünblaue, tintenähnliche Färbung. Die Zusammensetzung des Salzes erinnert durch die Gegenwart einer Molekel Krystallwasser an das analoge, an Kupferkathoden erhaltene 1-Rhodan-2.5-aminophenol-Sulfat.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. Ber. N 14.17, Gesamt-S 21.56, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 32.99.

Gef. » 14.54, » 21.88, » 33.19.

#### 9. 1-Rhodan-2.4-diacetamino-5-phenol (XIX).

Beim Zusammenmischen des Sulfats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat tritt Erwärmung und Lösung ein, und beim Fällen mit Wasser erhält man ein Gemisch des zweifach und des dreifach acetylierten Körpers, das durch warme Natronlauge gelöst und wieder mit Säure gefällt wird. Man kristallisiert aus wenig Eisessig unter Zusatz von heißem Wasser bis zur be-

ginnenden Trübung und erhält feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 217°. Der Körper ist in Alkohol schwer, in warmer, verdünnter Essigsäure leichter, in kalter Natronlauge sofort löslich.

$C_{11}H_{11}O_3N_3S$ . Ber. N 15.85, S 12.09.

Gef. » 16.09, » 11.97.

10. 1-Rhodan-2.4-diacetamino-5-phenolacetat.

Durch Kochen des 1-Rhodan-2.4-diacetamino-5-phenols mit Essigsäureanhydrid wird auch das Phenolhydroxyl acetyliert, und man erhält beim Abkühlen schwach gefärbte, fast weiße Nadelchen vom Schmp. 156°, die in kalter Natronlauge unlöslich sind, aber beim Kochen damit verseift werden und dann beim Ansäuern wieder das Diacetyl-Derivat vom Schmp. 217° liefern.

$C_{13}H_{13}O_4N_3S$ . Ber. N 13.71. S 10.43.

Gef. » 13.38, 13.79, » 10.68.

Basel, Anorgan. Abt. d. Chem. Anstalt, November 1911.

**486. P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle:**  
**Über die Einwirkung von Methylamin und Anilin auf Dehydrobenzoylessigsäure.**  
 (Über die gegenseitige Verdrängung des Ammoniaks und der Amine im Molekül einiger Pyridon-Derivate.)

(Eingegangen am 1. Dezember 1911.)

In unserer vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde die Reaktion der Dehydrobenzoylessigsäure mit Ammoniak beschrieben. Man erhält hierbei ein Lactam bzw. Lactim der Dehydrobenzoylessigsäure; wir bewiesen dies durch Überführung der erhaltenen Substanz in  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\gamma$ -pyridon-mono-carbonsäure und in  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\gamma$ -pyridon. Nachdem uns diese Übergänge einigermaßen über den Mechanismus der Umwandlung von  $\alpha$ -Pyron-Verbindungen in die zugehörigen Pyridin-Derivate aufgeklärt hatten, schien es uns von Interesse, die Versuche mit anderen Aminen zu wiederholen. Wir wählten zuerst Methylamin und Anilin. Es zeigte sich aber, daß die fast quantitativen Übergänge, welche beim Lactam der Dehydrobenzoylessigsäure festgestellt wurden, hier entweder gar nicht stattfinden, oder daß sie sich unter eigentümlichen Umständen vollziehen.

Es war zu erwarten, daß das Methylamin-Derivat der Dehydrobenzoylessigsäure, wenn es dem Lactam analog gebaut ist, beim Er-

<sup>1)</sup> B. 44, 2826 [1911].