

12. Richard Anschütz und Gustav Schultz:

Über die Konstitution der beiden isomeren Dehydro-thio-*m*-xylidine.

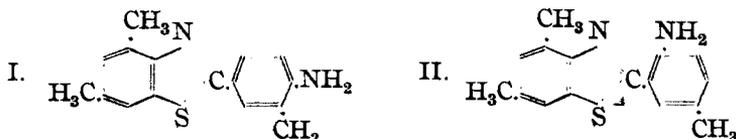
(Eingegangen am 12. November 1924.)

In einer Abhandlung: „Über das Verhalten einiger primärer aromatischen Amine gegen Schwefel“¹⁾ beschrieben wir vor Jahren u. a. eine aus dem *m*-Xylidin durch Erhitzen mit Schwefel erhaltene, bei 107° schmelzende Thiobase, die eine bei 227° schmelzende Acetylverbindung gab. Neben dieser Dehydro-thio-*m*-xylidin genannten Substanz entsteht, etwa in gleicher Menge, wie wir damals fanden, eine zweite isomere, bei 120–121° schmelzende Thiobase, über die wir im Nachfolgenden berichten werden. Beide Substanzen enthalten ein an einem Benzolrest stehendes Aminyl, beide geben daher auch Azofarbstoffe, und zwar gibt die bei 107° schmelzende Thiobase substantive Baumwollfarbstoffe, während die bei 120–121° schmelzende Thiobase Farbstoffe liefert, die sich nicht unmittelbar mit Baumwolle verbinden. Die Fähigkeit zur Bildung substantiver Baumwollfarbstoffe ist offenbar von der Stellung des Aminyls abhängig.

Die Aufgabe, die Konstitution der beiden Dehydro-thio-*m*-xylidine festzustellen, unternahm damals der eine von uns (Anschütz), ohne seine Versuche zu veröffentlichen, deren Ergebnisse sind jedoch bei der Formulierung einer Reihe aus den beiden Thiobasen von dem anderen von uns (Schultz) entdeckten Farbstoffen in der Literatur²⁾ verwendet worden.

Zur Ermittlung der Konstitution boten sich zwei Wege dar, die A. W. Hofmann³⁾ bei dem Benzenyl-amino-thiophenol, dem μ -Phenyl-benzothiazol, zuerst eingeschlagen hat; er spaltete es mit schmelzendem Ätzkali in Benzoessäure und *o*-Amino-thiophenol; umgekehrt stellte er es aus letzterem durch Benzoylchlorid dar.

In der Tat führte die Methode, die Spaltung mit Ätzkali, nach der auch W. Pfützing und Gattermann⁴⁾ das Dehydro-thio-*p*-toluidin in *p*-Aminobenzoessäure und *p*-Methyl-*o*-amino-thiophenol zerlegt hatten, bei den beiden Dehydro-thio-xylidinen zum Ziel. Die bei 107° schmelzende Thiobase gab neben 3,5-Dimethyl-6-amino-thiophenol, die 4-Amino-*m*-toluylsäure, ist also μ -[3-Methyl-4-amino-phenyl]-*m*-xylothiazol (I).



Das bei 120–121° schmelzende Iso-dehydro-thio-*m*-xylidin gab mit Ätzkali ebenfalls 3,5-Dimethyl-6-amino-thiophenol und daneben *asymm.* *o*-Amino-*m*-toluylsäure ist also μ -[3-Methyl-6-amino-phenyl]-*m*-xylothiazol (II).

Nur das bei 107° schmelzende Amino-thiazol gibt substantive Baumwollfarbstoffe, sein Aminyl steht in *p*-Stellung zum μ -C-Atom des

1) B. 22, 580 [1889].

2) vergl. z. B.: Farbstofftabellen von Gustav Schultz, IV., V., VI. Auflage: Erika B, Erika G, Salmrot und Eminrot. Die Anilinfarben von K. Heumann, Bd. IV, von Gustav Schultz, S. 1067, 1071 [1906]; vergl. auch J. pr. [2] 65, 150 [1902].

3) B. 12, 2226 [1879].

4) B. 22, 1066 [1889].

Thiazolringes, während das bei 120—121° schmelzende Amino-thiazol, dessen Aminyl in *o*-Stellung zum μ -C-Atom des Thiazolringes sich befindet, keine substantiven Baumwollfarbstoffe liefert.

Beschreibung der Versuche.

Iso-dehydro-thio-*m*-xylidin, μ -[3-Methyl-6-amino-phenyl]-*m*-xylothiazol (II), Schmp. 120—121°, wird von der beim Erhitzen von *m*-Xylidin mit Schwefel ebenfalls entstehenden isomeren Base in folgender Weise getrennt: Man löst die unter vermindertem Druck destillierten Rohbasen in wenig heißem Benzol und versetzt die Benzol-Lösung mit niedrig, bis + 40° siedendem Petroläther bis zu eintretender Trübung. Beim Stehen krystallisiert in kompakten, körnigen, dunkelgefärbten Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 107° schmelzen, die Erika-Base aus. Die von den Krystallen abgegossene Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren von Petroläther und Benzol die isomere Thiazol-Base die man durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Amylalkohol in strohgelben, seiden-glänzenden, bei 120—121° schmelzenden Nadeln erhält.

0.1792 g Sbst.: 0.4709 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.2145 g Sbst.: 0.5645 g CO₂, 0.1191 g H₂O. — 0.2266 g Sbst.: 20.7 ccm N (7.4°, 753.5 mm). — 0.1763 g Sbst.: 0.1563 g SO₄ Ba (nach Carius).

C₁₅H₁₆N₂S. Ber. C 71.64, H 5.97, N 10.44, S 11.95.
Gef. „ 71.66, 71.77, „ 5.61, 6.16, „ 10.96, „ 11.96.

Acetylverbindung, C₁₆H₁₄NS.NHCO.CH₃, Schmp. 201—202°, wird durch Erhitzen der bei 120—121° schmelzenden Base mit Acetylchlorid dargestellt; sie bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, lange, farblose verfilzte Nadeln.

0.1914 g Sbst.: 0.4901 g CO₂, 0.1034 g H₂O.

C₁₈H₁₈ON₂S. Ber. C 69.68, H 5.81. Gef. C 69.83, H 6.00.

Spaltung der bei 120—121° schmelzenden Base durch Ätzkali: Man schmilzt in einem weiten, gut geblasenen Reagensglas 18 g Ätzkali und gibt 7 g Thiazol-Base hinzu, die zunächst schmilzt und sich bei tüchtigem Schütteln bald auflöst. Die dunkelbraune Schmelze löst man nach dem Erkalten in 50 ccm Wasser und übersättigt die Lösung mit Kohlendioxyd. Die entstandene Fällung, sowie der in dem Filtrat dieser Fällung durch Ansäuern mit Essigsäure erhaltene Niederschlag werden vereinigt und wiederholt mit Wasser ausgekocht, wodurch die Amino-toluylsäure in Lösung geht, während das *o*-Amino-mercaptan als braune, ölige, allmählich krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt. Das rohe Amino-mercaptan löst man in Salzsäure und versetzt die Lösung mit Natriumnitrit-Lösung, bis ein Tropfen der Flüssigkeit Jodkalium-stärke-Papier bläut. Es scheidet sich ein blaugefärbtes Öl aus, das allmählich erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus Äther strahlig gruppierte, glänzende, bei 37° schmelzende Nadeln von 3,5-Dimethyl-2-amino-phenyl-diazosulfid liefert. Diese Substanz ist bereits von P. Jacobson und E. Ney⁵⁾ beschrieben worden und beweist, daß bei der Spaltung der bei 120—121° schmelzenden Base durch Ätzkali 3,5-Dimethyl-2-amino-thiophenol entsteht.

Dem essigsauren Filtrat entzieht Äther das andere Spaltungsprodukt, die aus heißem Wasser in langen, feinen Nadeln krystallisierende, bei 177° schmelzende *asymm.* *o*-Amino-*m*-toluylsäure, NH₂[2]C₆H₃. [3](CH₃). [1] CO₂H.

⁵⁾ B. 22, 904 [1889].

0.1691 g Sbst.: 0.3936 g CO₂, 0.0898 g H₂O.

C₈H₉O₂N. Ber. C 63.58, H 5.96. Gef. C 63.48, H 5.90.

Das Chlorhydrat dieser u. a. von Panaotovic⁶⁾ aus *p*-Methyl-isatosäure mit Salzsäure dargestellten *asymm.* *o*-Amino-*m*-toluylsäure schmilzt bei 207°, ihr Sulfat ist wasserfrei. Panaotovic gibt den Schmelzpunkt der Säure zu 172°, den Schmelzpunkt ihres Chlorhydrates ebenfalls zu 207°.

Spaltung der bei 107° schmelzenden Base durch Ätzkali: Bei dieser genau wie mit der isomeren Base durchgeführten Reaktion erhält man ebenfalls 3,5-Dimethyl-2-amino-thiophenol und daneben die von F. Beilstein und U. Kreuzler⁷⁾ aus *p*-Nitro-toluylsäure zuerst bereitete, bei 170° schmelzende *p*-Amino-*m*-toluylsäure, NH₂[4].C₆H₃. [3](CH₃). [1]CO₂H. Beilstein und Kreuzler gaben den Schmelzpunkt 167° an.

0.1670 g Sbst.: 0.3890 g CO₂, 0.0914 g H₂O.

C₈H₉O₂N. Ber. C 63.58, H 5.96. Gef. C 63.52, H 6.08.

Gekennzeichnet ist die *p*-Amino-*m*-toluylsäure u. a. dadurch, daß ihr Sulfat aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser kristallisiert.

0.1797 g Sbst.: bei 100—120°: 0.0145 g H₂O.

2 (C₈H₉O₂N)SO₄H₂ + 2 H₂O. Ber. 2 H₂O 8.25. Gef. H₂O 8.21.

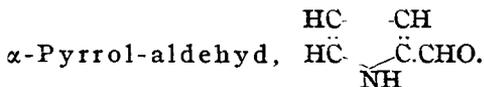
Bonn und München, 8. Nov. 1924.

18. A. P. Terentjew und W. W. Tschelinzew: Über die Bromierung und Jodierung einiger Pyrrol-Derivate.

[Aus d. Laborat. für Organ. u. analyt. Chemie d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1924.)

Schon im Jahre 1915 begannen wir eine Untersuchung über die Einwirkung der Halogene auf Pyrrol-aldehyde und -ketone, ohne sie jedoch bis jetzt ganz zum Abschluß bringen zu können. Am gründlichsten ist bisher die Reaktion dieser Pyrrol-Derivate mit Jod bearbeitet. Eine im Jahre 1923 erschienene Arbeit von Pieroni¹⁾, in welcher dieser verschiedene Derivate des Jod-pyrrols beschreibt, veranlaßt uns, nunmehr das Material, das wir besitzen, bekannt zu geben, wenn auch nicht in dem Umfange, wie dies ursprünglich beabsichtigt war.



In der älteren Literatur finden sich nur sehr wenige Untersuchungen, die sich mit diesem Aldehyd beschäftigen. Denn dieser Aldehyd war früher sehr schwer darstellbar, und erst 1914 gelang es uns²⁾, eine bequemere Methode zur Gewinnung dieses interessanten Stoffes aufzufinden, die uns dann auch in den Stand setzte, sein Verhalten gegen Brom und Jod zu studieren. Bei der Einwirkung des ersteren Halogens in wasserfreien Lösungsmitteln wird in energischer Reaktion Wasserstoff des Pyrrol-Kerns durch Brom er-

⁶⁾ J. pr. [2] 33, 62 [1886]. ⁷⁾ A. 144, 179 [1867].

¹⁾ C. 1923, I 665. Leider ist es uns nicht gelungen, uns die Originalarbeit zu verschaffen; ihr Inhalt ist uns nur aus dem Zentralblatt-Referat bekannt.

²⁾ B. 47, 2647, 2652 [1914].