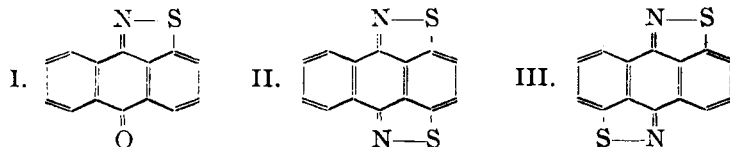


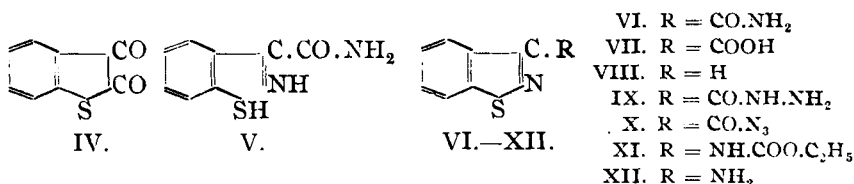
382. R. Stollé: Über Benz-(i-)thiazol-1.2¹⁾.
(Nach Versuchen von W. Geisel²⁾ und W. Badstübner.)

(Eingegangen am 14. August 1925.)

Die ersten Abkömmlinge dieses Ringsystems liegen in den von L. Gattermann³⁾ bei Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Anthrachinon-1-rhodanid, Anthrachinon-1.4-dirhodanid und Anthrachinon-1.5-dirhodanid erhaltenen Verbindungen (I, II, III) vor.

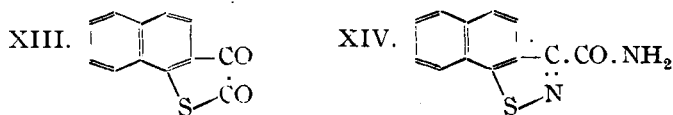


Thionaphthenchinon (IV) liefert in ammoniakalischer Lösung bei der Einwirkung von Perhydrol wohl unter Zwischenbildung des Imids des o-Mercaptophenyl-glyoxylsäure-amids (V) [Benz-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäureamid-3 (VI) neben Dithiosalicylsäure.



Aus der bei der Verseifung des Amids erhaltenen Benz-(i-)thiazol-1.2-carbonsäure-3 (VII) wird durch Kohlensäure-Abspaltung der Grundkörper, Benz-(i-)thiazol-1.2 (VIII) gewonnen.

Das durch Ersatz der Carboxylgruppe durch den Aminorest nach der Methode von Th. Curtius über das Hydrazid (IX), Azid (X) und Urethan (XI) dargestellte Amino-3-benz-(i-)thiazol-1.2 (XII) liefert ebensowenig wie Amino-2-benzothiazol⁴⁾ eine Diazoniumverbindung; das noch näher zu untersuchende Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure stellt anscheinend Oxy-3-benz-(i-)thiazol-1.2 dar.



¹⁾ Die Bezeichnung entspricht den im Literatur-Register der Organischen Chemie, 3. Bd., gegebenen Richtlinien.

²⁾ vergl. W. Geisel „Über Thionaphthenchinone“, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1922, und Z. Ang. **36**, 159 [1923], Sitzung der Heidelberger Chem. Ges. vom 19. Januar 1923.

³⁾ A. **393**, 113 [1912]; K. Fries und G. Brothuhn „Über Abkömmlinge des Benzo-4.5-isothiazols“, B. **56**, 1630 [1923], bezeichnen den gleichen Ring als „Benzo-4.5-isothiazol“.

⁴⁾ A. **212**, 326 [1882].

α -Benzothionaphthenchinon (XIII) liefert in ammoniakalischer Lösung [α -Naphth-(i)-thiazol-1.2]-carbonsäureamid-3 (XIV) unter dem Einfluß von Perhydrol oder auch schon beim Durchleiten von Luft.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

[Benz-(i)-thiazol-1.2]-carbonsäureamid-3 (VI).

Das als Ausgangsstoff dienende Thionaphthenchinon (IV) wurde nach der Methode von R. Stollé⁵⁾ oder durch Spaltung des Thionaphthenchinon-[*p*-dimethylamino-anils-2] nach R. Pummerer⁶⁾ gewonnen.

Die Lösung von 4.9 g (30 MM.) Thionaphthenchinon in 100 ccm möglichst konzentriertem wäßrigem Ammoniak wurde unter Kühlung tropfenweise mit 10 ccm Perhydrol versetzt. Der sofort entstehende weiße Niederschlag (bis zu 3.5 g [20 MM.]) wurde aus Wasser umkrystallisiert. Nadelchen vom Schmp. 134°.

0.1770 g Subst.: 24.2 ccm N (16°, 751 mm). — 0.1530 g Subst.: 0.2000 g BaSO₄.
C₈H₆ON₂S. Ber. N 15.73, S 17.98. Gef. N 15.6, S 17.96.

Das Amid ist kaum in kaltem, mäßig in heißem Wasser, Äther und kaltem, leicht in heißem Alkohol, mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure löslich.

Die vom Amid abfiltrierte Lösung schied beim Ansäuern einen etwas gelblich gefärbten Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch den Schmp. 289°, auch einer Mischprobe, und die Eigenschaften als Dithiosalicylsäure gekennzeichnet wurde.

[Benz-(i)-thiazol-1.2]-carbonsäure-3 (VII).

7.1 g (40 MM.) Benz-(i)-thiazol-1.2-carbonsäureamid-3 wurden mit 80 ccm *n*-Natronlauge etwa 15 Min. gekocht, wobei deutlich Ammoniak-Entwicklung wahrnehmbar war. Der beim Ansäuern der erkalteten Lösung erhaltene Niederschlag stellte, aus Wasser umkrystallisiert, weiße Nadelchen vom Schmp. 143° dar. Ausbeute etwa 6 g (35 MM.).

6.845 mg Subst.: 0.448 ccm N (14°, 754 mm). — C₈H₆O₂NS. Ber. N 7.82. Gef. N 7.73.

Die Säure ist in Soda und Alkalien, wenig in kaltem, mäßig in heißem Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich; sie wird von konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitrat-Lösung einen gallertigen Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak in Lösung geht.

Benz-(i)-thiazol-1.2 (VIII).

5.2 g (30 MM.) [Benz-(i)-thiazol-1.2]-carbonsäure-3 wurden im Schwefelsäure-Bade bis zur Beendigung der Kohlensäure-Entwicklung auf etwa 175° erhitzt, dann unter vermindertem Druck destilliert. Das bei etwa 110° unter 13 mm Druck übergehende, zu einer etwas gelblich gefärbten, krystallinischen Masse erstarrende Destillat wurde mit Äther aufgenommen, wobei geringe Mengen eines bei 204° (unt. Zers.) schmelzenden Körpers ungelöst blieben. Die ätherische Lösung wurde durch Ausschütteln mit Sodalösung

⁵⁾ B. 47, 1130 [1914].

⁶⁾ B. 43, 1372 [1910]. — Die zur Darstellung des Oxythionaphthens benötigte Oxythionaphthen-carbonsäure-Schmelze verdanke ich dem Entgegenkommen der Chemischen Fabrik Kalle u. Co., Biebrich a. Rh., der auch an dieser Stelle bestens gedankt werden soll.

von etwa mitgerissener Säure befreit, getrocknet und eingedunstet. Der Rückstand wurde nach nochmaliger Destillation unter vermindertem Druck als rein weiße, krystallinische Masse vom Schmp. 37° erhalten, die unter gewöhnlichem Druck bei 220° siedet.

0.1752 g Sbst.: 0.3995 g CO_2 , 0.0610 g H_2O . — 0.2004 g Sbst.: 18.9 ccm N (22° , 750 mm). — 0.2865 g Sbst.: 0.4955 g BaSO_4 .
 $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$. Ber. C 62.19, H 3.73, N 10.37, S 23.73. Gef. C 62.21, H 3.89, N 10.48, S 23.75.

Benz-(i-)thiazol-1.2 ist kaum in Wasser, spielend in Äther und Alkohol löslich; es löst sich andererseits in konzentrierten Säuren, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, zeigt einen an Bittermandelöl erinnernden Geruch und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Silbernitrat-Doppelverbindung enthält auf 2 Mol. Benz-(i-)thiazol-1.2 1 Mol. AgNO_3 und wurde aus einer Lösung von 1.3 g (10 MM.) des ersteren in wenig Alkohol durch Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1.6 g (10 MM.) Silbernitrat gewonnen. Der in Nadeln ausfallende Niederschlag wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadelchen vom Schmp. 105° , die sich leicht am Licht verändern.

0.1740 g Sbst.: 14.8 ccm N (18° , 753 mm). — 0.1510 g Sbst.: 0.0370 g Ag.
 $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2, \text{AgNO}_3$. Ber. N 9.55, Ag 24.51. Gef. N 9.68, Ag 24.51.

[Benz-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäureäthylester-3.

Eine Lösung von 3.5 g (30 MM.) [Benz-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäureamid-3 in 100 ccm absolutem, mit Salzsäure gesättigtem Alkohol wurde 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, dann unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht. Der ölige Rückstand wurde mit Äther und Wasser versetzt. Die ätherische Schicht wurde mit Soda-lösung geschüttelt, getrocknet und hinterließ beim Eindunsten einen weißen, krystallinen Rückstand 2.8 g (13 MM.) vom Schmp. 44° .

7.632 mg Sbst.: 0.424 ccm N (13° , 760 mm). — $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.68.

Kaum in heißem Wasser, spielend in Äther und Alkohol löslich; wird von konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen.

Die alkohol. Lösung des Esters scheid, mit alkohol. Silbernitrat-Lösung versetzt, im Verlauf von etwa 15 Min. weiße Nadelchen ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 170° schmelzen, wobei bei weiterem Erhitzen Gasentwicklung eintritt.

6.472 mg Sbst.: 0.402 ccm N (17° , 764 mm). — 0.2566 g Sbst.: 0.0734 g Ag.
 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}, \text{AgNO}_3$. Ber. N 7.42, Ag 28.65. Gef. N 7.35, Ag 28.60.

Die Silbernitrat-Doppelverbindung verändert sich leicht am Licht, löst sich nicht in Wasser und Äther, wenig in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

[Benz-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäurehydrazid-3 (IX).

Eine Lösung von 7.1 g (40 MM.) [Benz-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäureamid-3 in 10 ccm Alkohol wurde mit 3 g (60 MM.) Hydrazin-Hydrat etwa 10 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, dann unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht. Der Rückstand stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, feine weiße Nadelchen vom Schmp. 138° dar. Ausbeute 6 g (32 MM.).

0.1020 g Sbst.: 23.9 ccm N (18° , 750 mm). — $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_3\text{S}$. Ber. N 21.75. Gef. N 21.9.

Das Hydrazid ist wenig in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, mäßig in Äther und kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich; es löst sich in verdünnten Säuren und wird von konz. Schwefelsäure mit leicht gelber Färbung aufgenommen. Es reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung nach und nach in der Wärme, rasch auf Zusatz von Natronlauge.

Die durch Schütteln der angesäuerten wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd gewonnene Benzylidenverbindung krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmp. 231°.

0.202 g Sbst.: 25.5 ccm N (6°, 752 mm). — $C_{10}H_{11}ON_3S$. Ber. N 14.95. Gef. N 15.14.

Nicht in Wasser, wenig in Äther und kaltem, mäßig in heißem Alkohol löslich.

[Benz-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäureazid-3 (X).

5.8 g (30 MM.) [Benz-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäurehydrazid-3 wurden unter Zusatz verd. Salzsäure in Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung von etwa 3 g Natriumnitrit versetzt. Die weiße Ausscheidung wurde mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung und Wasser geschüttelt, über Glaubersalz getrocknet und im Vakuum eingengt. Die ausgeschiedenen Stäbchen schmelzen bei 102° unter lebhafter Gasentwicklung und verpuffen, schnell auf dem Spatel erhitzt, schwach. Weitere Mengen wurden durch Eindunsten der ätherischen Mutterlage gewonnen. Ausbeute 5 g (25 MM.).

0.1622 g Sbst.: 38.55 ccm N (17°, 763 mm). — $C_8H_8ON_4S$. Ber. N 27.45. Gef. N 27.57.

Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich.

Das durch Einwirkung von Anilin auf das Azid gewonnene [Benz-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäureanilid-3 krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Schüppchen vom Schmp. 126°.

0.1667 g Sbst.: 16.0 ccm N (12°, 752 mm). — $C_{14}H_{10}ON_2S$. Ber. N 11.02. Gef. N 11.22.

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol löslich.

[Benz-(i-)thiazol-1.2]-aminoameisensäureäthylester-3 (XI).

Das Urethan wurde durch Verkochen von [Benz-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäureazid-3 in absol. Alkohol gewonnen. Der beim Eindunsten verbleibende Rückstand wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadelchen vom Schmp. 107°.

0.1512 g Sbst.: 17.2 ccm N (20°, 746 mm). — $C_{10}H_{10}O_2N_2S$. Ber. N 12.61. Gef. N 12.71.

Schwer in heißem Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich.

Amino-3-benz-(i-)thiazol-1.2 (XII).

4 g des beim Verkochen von [Benz-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäureazids-3 erhaltenen Roh-Urethans wurden im Bombenrohr mit konz. Salzsäure 4—5 Stdn. auf 105—110° erhitzt. Der Bomben-Inhalt wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Das bei starkem Einengen des Filtrats sich ausscheidende Chlorhydrat wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Sodalösung versetzt. Das ausgeschiedene Amin stellt, aus heißem Wasser umkrystallisiert, Nadelchen vom Schmp. 115° dar.

0.1454 g Sbst.: 0.2980 g CO_2 , 0.0548 g H_2O . — 0.1982 g Sbst.: 31.9 ccm N (11°, 750 mm).

$C_7H_8N_2S$. Ber. C 55.96, H 4.02, N 18.66. Gef. C 55.97, H 4.21, N 18.84.

Wenig in kaltem, mäßig in heißem Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich; das Amin wird aus der Lösung in verd. Salzsäure auf Zusatz von konz. Salzsäure wohl als Chlorhydrat ausgefällt. Die warme wäßrige Lösung desamins liefert beim Zusatz von Pergelon-Lösung einen orangegelben, nach und nach heller werdenden Niederschlag (wohl der Azoverbindung). Die

bei Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung des Amino-3-[benz-(i-)thiazols-1.2] entstehende Ausscheidung ballt sich beim Schütteln zu zunächst etwas gelblich gefärbten Klümpchen zusammen. Diese stellen, aus Alkohol umkrystallisiert, Blättchen und Nadelchen vom Schmp. 151° dar, die sich in der Hitze in Wasser und Alkohol, kaum in Äther, nicht in Soda und Ammoniak, dagegen in Natronlauge lösen.

[α -Naphth-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäureamid-3 (XIV).

Die Lösung von 2.1 g (10 MM.) α -Benzothionaphthenchinon⁷⁾ (XIII) in 20 ccm konz. wäßrigem Ammoniak wurde tropfenweise unter Kühlung mit 4 ccm Perhydrol versetzt. Der gelbe voluminöse Niederschlag lieferte beim Umkrystallisieren aus Ligroin ein gelbes Krystallpulver, aus Alkohol schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 245°.

0.3229 g Sbst.: 0.7490 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.1533 g Sbst.: 0.1510 g BaSO₄, C₁₂H₈ON₂S. Ber. C 63.16, H 3.50, S 14.05. Gef. C 63.28, H 3.25, S 13.5.

Nicht in Wasser, wenig in Äther und kaltem, gut in heißem Alkohol löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb gefärbt.

[α -Naphth-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäureamid-3 entsteht auch, wenn durch eine ammoniakalische Lösung von α -Benzothionaphthenchinon Luft geleitet wird.

α -Naphth-(i-)thiazol-1.2-carbonsäureäthylester-3.

7 g (30 MM.) [α -Naphth-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäureamid-3 wurden in 100 ccm mit HCl gesättigtem Alkohol mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht; die Lösung wurde unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Äther und Sodalösung versetzt. Die ätherische Schicht wurde getrocknet und eingedunstet. Der Rückstand stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Nadelchen vom Schmp. 131° dar. Ausbeute etwa 6.5 g (25 MM.).

0.2300 g Sbst.: 10.7 ccm N (16°, 756 mm). — 0.2336 g Sbst.: 0.2081 g BaSO₄, C₁₄H₁₁O₂NS. Ber. N 5.44, S 12.45. Gef. N 5.37, S 12.23.

Der Ester löst sich nicht in Wasser, mäßig in Äther und kaltem, leicht in heißem Alkohol; er wird von konz. Schwefelsäure mit kanariengelber Farbe aufgenommen. Die alkoholische Lösung gibt, mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung versetzt, nach kurzer Zeit eine Ausscheidung der in feinen Nadelchen krystallisierenden Silbernitrat-Doppelverbindung, die sich bei etwa 215° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

[α -Naphth-(i-)thiazol-1.2]-carbonsäure-3.

Die Säure wurde durch mehrstündiges Kochen des Esters mit 20-proz. Salzsäure am Rückflußkühler gewonnen. Der beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad verbleibende Rückstand wurde mit Sodalösung aufgenommen; diese schied beim Ansäuern einen weißen, flockigen Niederschlag

⁷⁾ Das als α -Benzothionaphthenchinon bezeichnete 2.3-Dioxo-2.3-dihydro-[β , α -naphtho-4.5-thiophen] wurde aus α -Thionaphthyl-oxalsäurechlorid nach dem Verfahren von R. Stollé, B. 47, 1130 [1914], durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid dargestellt. Rotbraune Nadeln aus Alkohol, die bei 173° schmelzen; vergl. W. Bornheim „Über Thionaphthenchinone“, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1920.

ab, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die so gewonnenen Nadelchen schmelzen bei 212° unter Gasentwicklung.

4,860 mg Sbst.: 0,2588 ccm N (16° , 768 mm). — $C_{12}H_{10}O_2NS$. Ber. N 6,11. Gef. N 6,35.

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze, etwas weniger leicht in der Kälte in Alkohol löslich.

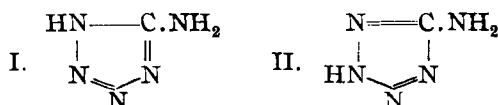
Die Säure wird von konz. Schwefelsäure mit kanariengelber Farbe aufgenommen; die alkoholische Lösung gibt, mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung versetzt, einen gelatinösen Niederschlag, der sich in Ammoniak löst.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, den 11. August 1925.

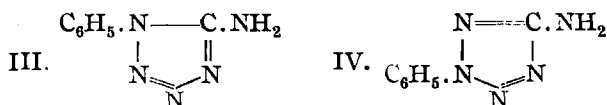
388. R. Stollé und O. Orth: Über Phenyl-2-amino-5-tetrazol¹⁾.

(Eingegangen am 24. August 1925.)

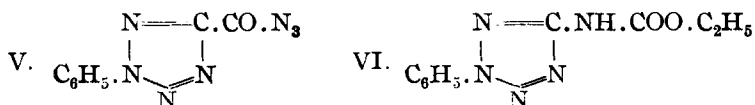
Während Amino-5-tetrazol eine, wenn auch sehr unbeständige, Diazoniumverbindung²⁾ liefert, läßt sich von Phenyl-1-amino-5-tetrazol³⁾ nur eine nicht kuppelnde Nitroso- bzw. Isonitrosoverbindung darstellen. Da für Amino-tetrazol als Grundkörper im Vergleich zu den am Ring-Stickstoff substituierten Abkömmlingen zwei Formen, I und II, in Betracht kommen,



war mit einem Unterschied im Verhalten von Phenyl-1-amino-5-tetrazol (III) und Phenyl-2-amino-5-tetrazol (IV) zu rechnen. Letzteres wurde



daher aus Phenyl-2-tetrazol-carbonsäuremethylester-5⁴⁾ über das Hydrazid und Azid (V) und dem aus letzterem durch Umlagerung nach Th. Curtius gewonnenen [Phenyl-2-tetrazolyl-5-amino]-ameisensäure-ester (VI) hergestellt.



Phenyl-2-amino-5-tetrazol zeigt nur sehr schwach basische Eigenschaften und liefert nicht wie Phenyl-1-amino-5-tetrazol⁵⁾ ein beständiges salzsaures Salz. Es gelang nicht, bei Einwirkung von salpetriger Säure eine Diazoniumverbindung zu erhalten. Es ist also offenbar die Substitution des Tetrazolkern-Wasserstoffatoms, die den aromatischen Charakter der phenylierten Amino-5-tetrazole noch weiter hinuntergedrückt hat. Auch Methyl-1-

¹⁾ vergl. O. Orth, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1925.

²⁾ J. Thiele, A. 270, 13, 60 [1892], 273, 144 [1893], 287, 243 [1895].

³⁾ B. 55, 1291 [1922]. ⁴⁾ J. A. Bladin, B. 18, 2909 [1885].

⁵⁾ H. Winter: Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1925.