

Wasserbade bis zur Beendigung der Reaktion (etwa 2 Stdn.) zum Sieden erhitzt. Das blaugefärbte Reaktionsprodukt wird vom Schwefelkohlenstoff getrennt, mit Salzsäure zersetzt und der Rückstand aus Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, wiederholt umkrystallisiert, wobei schöne Krystallblättchen vom Schmp. (A) 212<sup>0</sup>, (B) 178<sup>0</sup> erhalten werden.

A. 5.092 mg Sbst.: 12.200 mg CO<sub>2</sub>, 2.796 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 65.41, H 6.23. Gef. C 65.34, H 6.14.

B. 5.071 mg Sbst.: 11.960 mg CO<sub>2</sub>, 2.575 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 64.32, H 5.78. Gef. C 64.32, H 5.66.

Über Dimethylamino-phenylsulfone der Naphthalin-, Naphthol- und Anthrachinon-Reihe, deren Anwendung als Farbstoff-Komponenten, sowie über abweichenden Verlauf der behandelten Reaktion soll im entsprechenden Zusammenhang an anderer Stelle berichtet werden.

### 198. Arnold Reissert und Erich Manns: Zur Kenntnis der Amide der Thio- und Di-thiosalicylsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 8. Mai 1928.)

Titherley und Hicks<sup>1)</sup> haben festgestellt, daß bei der Benzoylierung des Salicylsäure-amids nach Schotten-Baumann die Reaktion nicht bei der Bildung des Monobenzoylderivats stehen bleibt, sondern daß außer diesem vom Schmp. 208<sup>0</sup> ein Dibenzoylprodukt gebildet wird. Bei der Benzoylierung in Pyridin-Lösung bildet sich sogar ein Tribenzoylkörper. Benzoyliert man dagegen bei Gegenwart von Soda an Stelle von Natronlauge, so entsteht ein zweites Monobenzoylprodukt vom Schmp. 144<sup>0</sup>, das zuweilen auch bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann in geringer Menge auftritt.

Die Monobenzoylverbindung vom Schmp. 144<sup>0</sup> löst sich zunächst nicht in Natronlauge, geht aber beim Stehen damit unter Gelbfärbung und Umlagerung in das hochschmelzende Isomere in Lösung, wodurch es erklärlich wird, daß die Benzoylierung bei Gegenwart von Natronlauge im wesentlichen nur das stabile, hochschmelzende Monobenzoylprodukt liefert, da das zunächst entstehende labile Isomere durch die vorhandene Natronlauge in das stabile Produkt umgewandelt wird. Auwers<sup>2)</sup> wies dann nach, daß die beiden Monobenzoylkörper im Verhältnis von *O*-Ester zu *N*-Benzoat stehen:

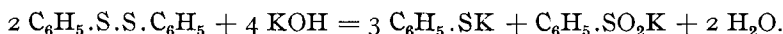
Bz. O. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. CO. NH<sub>2</sub> (Schmp. 144<sup>0</sup>), HO. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. CO. NH. Bz (Schmp. 208<sup>0</sup>).

Von Interesse war es nun, zu untersuchen, wie sich das dem Salicylsäure-amid entsprechende geschwefelte Produkt, das Thio-salicylsäure-amid bei der Benzoylierung verhält. Hierbei war das besondere Verhalten derartiger Schwefelverbindungen zu beachten: Einmal ihre leichte Oxydierbarkeit zu den entsprechenden Disulfiden und dann ihre Entstehung aus den Disulfiden durch Alkali. Die letztere Reaktion wurde von ihren

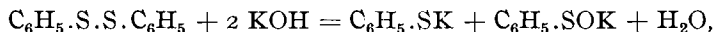
<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **87**, 1207 [1905].

<sup>2)</sup> B. **38**, 3256 [1905].

Entdeckern, Schiller und Otto<sup>3)</sup>, als eine Disproportionierung zu Mercaptan und Sulfinsäure aufgefaßt:

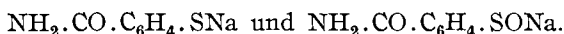


Spätere Untersuchungen<sup>4)</sup> machten es wahrscheinlich, daß diese Reaktion in zwei Phasen verläuft, indem zunächst die gleiche Zahl von Molekeln an Mercaptan und Sulfensäure gebildet wird:

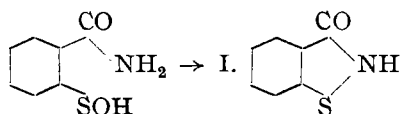


und dann die leicht oxydierbare und daher nicht isolierte Sulfensäure weiter zur Sulfinsäure oxydiert wird.

Nach der letzteren Auffassung sollte die Einwirkung von Natronlauge auf das Di-thio-salicylsäure-amid zu folgenden Körpern führen:

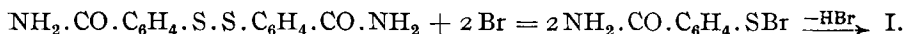


In der Tat verläuft die Reaktion in diesem Sinne, aber die entstandene Sulfensäure spaltet sofort Wasser ab unter Bildung eines heterocyclischen Ringkörpers, den wir als  $\alpha, \beta$ -Benzisothiazolon<sup>5)</sup> bezeichnen:



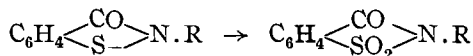
Neben dieser Verbindung, deren Natriumsalz sich durch Aussalzen leicht gewinnen läßt, erhält man ein Gemenge von Mercaptan und Disulfid, von denen das letztere entweder durch spontane Oxydation oder durch die oxydierende Wirkung von noch nicht anhydrierter Sulfensäure aus dem Mercaptan entstanden ist.

Die Darstellung des Benzisothiazolons läßt sich ohne Bildung von anderen Produkten leicht in der Weise ausführen, daß man zunächst an das Disulfid Brom addiert und aus dem entstandenen Schwefelbromid — am besten durch Kochen mit Eisessig — Bromwasserstoff abspaltet:



In gleicher Weise konnten aus dem Methylamid und dem Anilid der Di-thio-salicylsäure das am Stickstoff methylierte und phenylierte Benzisothiazolon gewonnen werden, womit auch die Konstitution aller dieser Ringkörper außer Zweifel gestellt ist.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd gehen die Benzisothiazolone in die entsprechenden Saccharine über:



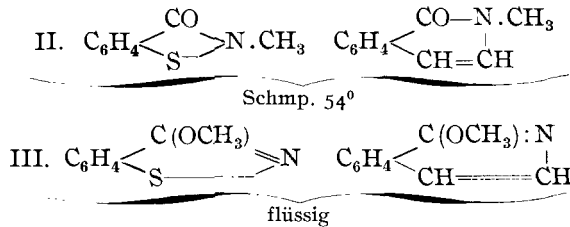
Von Derivaten des Benzisothiazolons wurden dann noch dargestellt der aus seinem Silbersalz durch Jodmethyl neben dem *N*-Methyl-Derivat entstehende *O*-Methyläther, sowie das weiter unten beschriebene Benzoylprodukt.

<sup>3)</sup> B. 9, 1637 [1876].

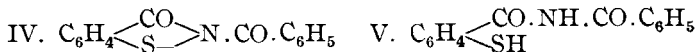
<sup>4)</sup> Fromm, B. 41, 2269 [1908]; Prescott und Smiles, Journ. chem. Soc. London 99, 640.

<sup>5)</sup> vgl. V. Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. 3, S. 512, 533.

Bei den beiden isomeren Methylverbindungen zeigte sich die Gleichheit der physikalischen Eigenschaften mit den entsprechend konstituierten Isochinolinverbindungen in analoger Weise, wie wir sie bei den Benzol- und Thiophen-Verbindungen kennen:



Die Benzoylierung des Di-thio-salicylsäure-amids verläuft entsprechend dem im Vorhergehenden erläuterten Verhalten dieser Verbindung gegen Alkali, d. h. man erhält bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann einerseits das Benzoylderivat des zuvor durch die alkalische Disproportionierung entstandenen Benzisothiazolons<sup>6)</sup>, also die Verbindung IV, welche sich auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz dieses Körpers bildet, und andererseits die Benzoylabkömmlinge des Thio-salicylsäure-amids. Nach Analogie mit dem Salicylsäure-amid sollte hier als erstes Benzoylierungsprodukt die durch Umlagerung aus dem *S*-Benzoat gebildete *N*-Benzoylverbindung V entstehen.

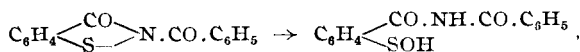


In der Tat tritt diese Verbindung neben dem Benzoyl-benzisothiazolon auf, wenn man auf 1 Mol. Disulfid 2 Mol. Benzoylchlorid verwendet. Sie konnte zwar nicht als solche isoliert werden, doch wurde ihre Entstehung durch die Reindarstellung des durch Luft-Oxydation daraus gebildeten Disulfids VI sichergestellt.



Die entsprechende, am Schwefel benzoylierte Verbindung VII konnte gleichfalls hergestellt werden. Sie wird erhalten, wenn man von dem trocknen Natriumsalz des durch Reduktion des Disulfids mit Zinkstaub gewonnenen Thio-salicylsäure-amids ausgeht und dieses in Benzol-Suspension mit Benzoylchlorid kocht.

<sup>6)</sup> Während das Benzisothiazolon selbst beim Kochen durch siedende Natronlauge nicht aufgespaltet, sondern lediglich in das Natriumsalz verwandelt wird, läßt sich in der Benzoylverbindung durch Natronlauge schon in der Kälte, ohne daß zunächst die Benzoylgruppe abgespaltet wird, der heterocyclische Ring leicht sprengen. Es muß hierbei zunächst die Sulfensäure entstehen:



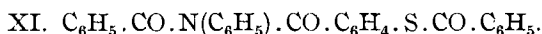
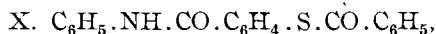
welche aber durch Disproportionierung neben einem nicht isolierten Oxydationsprodukt (Sulfinsäure) das Mercaptan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SH}$  liefert, das in Gestalt des entsprechenden Disulfids erhalten werden konnte (vergl. Reissert, B. 38, 3415, 3431 [1905]).

Wenn man die Benzoylierung des Disulfids nach Schotten-Baumann mit einem Überschuß von Benzoylchlorid und Natronlauge ausführt, so bildet sich — wiederum neben dem benzoylierten Benzisothiazolon — die Dibenzoylverbindung VIII und — im Gegensatz zu dem Verhalten der Salicylsäure-amids — auch die Tribenzoylverbindung IX.



Das Dibenzoat bildet sich auch, wenn man die Tribenzoylverbindung mit Eisessig kocht.

Endlich wurde auch das Thio-salicylsäure-anilid der Benzoylierung unterworfen. Dieses Anilid wurde wie das entsprechende Amid durch Reduktion des Disulfids mit Zinkstaub gewonnen. Bei Gegenwart von Natronlauge mit überschüssigem Benzoylchlorid behandelt, liefert die Verbindung ein Gemenge des *S*-Monobenzoats X und des Dibenzoats XI:



Daß der Monobenzoylverbindung die Formel eines am Schwefel substituierten Derivats des Anilids beizulegen ist, geht daraus hervor, daß auch durch Kochen des Natriumsalzes des Anilids mit Benzoylchlorid in Benzol dieselbe Monobenzoylverbindung erhalten wird wie bei der nassen Benzoylierung, und daß die Verbindung nicht durch Luft-Oxydation in ein Disulfid übergeht. Die Wanderung des Benzoylrestes vom Schwefel zum Stickstoff wird also durch die an letzteren gebundene Phenylgruppe erschwert.

Die Spaltung des Di-thio-salicylsäure-anilids mit Natronlauge lieferte, wie zu erwarten, das Mercaptan (Thio-salicylsäure-anilid), doch konnte daneben zu erwartende Phenyl-benzisothiazolon auf diese Weise nicht in zur Reindarstellung ausreichender Menge gewonnen werden, was darauf zurückzuführen ist, daß die Alkali-Spaltung hier erst bei längerem Kochen mit Natronlauge erfolgt und dabei eine teilweise Zersetzung nicht zu vermeiden ist.

### Beschreibung der Versuche.

Die als Ausgangsmaterial dienende Di-thio-salicylsäure, welche uns von der Firma Kalle & Co. in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde, reinigten wir zunächst in der Weise, daß wir sie in Soda aufnahmen und die filtrierte Lösung mit Tierkohle kochten. Dann wurde der Lösung Alkohol zugesetzt und heiß mit Salzsäure gefällt. Auf diese Art wird die Säure krystallinisch erhalten. Mit überschüssigem Thionylchlorid gekocht<sup>7)</sup>, wird die Säure in ihr Chlorid verwandelt, welches durch Kochen seiner Benzol-Lösung mit Silica-Gel in Gestalt vollkommen farbloser Krystalle vom Schmp. 153<sup>0</sup> gewonnen wird. Beim Einleiten von Ammoniak in die Benzol-Lösung des Chlorids entsteht das Amid, das aus Eisessig umkrystallisiert, bei 239<sup>0</sup> schmolz.

<sup>7)</sup> B. 59, 1077 [1926].

Das Anilid bildet sich aus dem Chlorid, wenn man dieses mit der berechneten Menge Anilin kalt verreibt, das Anilin-Chlorhydrat mit Wasser extrahiert und das Anilid aus viel Anilin umkrystallisiert. Es stellt asbestartige, farblose Krystalle dar, die bei 243° schmelzen. Auch durch Kochen der Di-thiosäure mit überschüssigem Anilin kann man das Anilid gewinnen.

Di-thio-salicylsäure-methylamid: Diese bisher nicht dargestellte Verbindung erhält man beim Einleiten von Methylamin in die siedende Benzol-Lösung des Chlorids, Auskochen, des Reaktionsprodukts mit Wasser und Umkrystallisieren aus Eisessig in derben, kleinen Nadelchen vom Schmp. 216.5°.

0.1391 g Sbst.: 0.2936 g CO<sub>2</sub>, 0.0609 g H<sub>2</sub>O. — 0.1006 g Sbst.: 7.5 ccm N (15°, 735 mm).  
C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 57.8, H 4.8, N 8.4. Gef. C 57.6, H 4.9, N 8.3.

#### Di-thio-salicylsäure-amid und Natronlauge.

2 g Disulfid werden mit 6.6 ccm 2-n. Natronlauge verrieben, wobei das Amid allmählich in Lösung geht und das schwerlösliche Natriumsalz des Benzisothiazolons sich teilweise ausscheidet. Zur Vollendung der Reaktion wird noch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eben Ammoniak-Entwicklung bemerkbar wird, und die erkaltete, mit Wasser bis zur vollkommenen Lösung des Natriumsalzes versetzte Lösung mit Kochsalz ausgesalzen. Das abgeseugte, mit Kochsalz-Lösung gewaschene Natriumsalz wird wieder in Wasser gelöst und das Benzisothiazolon durch Salzsäure gefällt. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert es in Nadeln aus, der Rest wird durch Ausäthern gewonnen. Schmp. 158°. Beim Fällen der Mutterlauge des Natriumsalzes mit Salzsäure fällt Disulfid aus, während das Mercaptan (Thio-salicylsäure-amid) in Lösung bleibt. Man bestimmt seine Menge am besten, indem man es mit Eisenchlorid zum Disulfid oxydiert.

Es wurden erhalten:

Benzisothiazolon ..	0.69 g,	ber. 1 g.
Disulfid .....	0.75 g,	„ 0 g.
Mercaptan .....	0.40 g,	„ 1 g.

#### Di-thio-salicylsäure-anilid und Natronlauge.

5.5 g Anilid werden mit 33-proz. Natronlauge bis zur vollständigen Lösung gekocht, der Überschuß der Natronlauge mit Salzsäure abgestumpft, bis eben eine Trübung auftritt, und darauf mit Kohlensäure das Mercaptan ausgefällt. Man erhält es in einer Menge von über 3 g vom Schmp. 110°. Seine Identität mit dem aus dem Di-thiosäure-anilid durch Zinkstaub erhaltenen Reduktionsprodukt wurde durch den Misch-Schmp. festgestellt.

Die Mutterlauge des Thio-anilids wird angesäuert und ausgeäthert. Alsdann scheiden sich über Nacht aus der Äther-Lösung lange, soda-lösliche Nadeln aus, welche bei 135° schmelzen und wahrscheinlich die dem Mercaptan entsprechende Sulfinsäure darstellen. Der Verdunstungs-Rückstand des Äthers war ein Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Die Menge der Krystalle reichte nicht zur näheren Untersuchung aus.

#### α,β-Benzisothiazolon (I).

2 g Di-thio-salicylsäure-amid werden mit Tetrachlorkohlenstoff innig verrieben und unter gutem Rühren 0.35 ccm Brom, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, portionsweise eingetragen. Das ausgeschiedene gelbe

Schwefelbromid wird abgesaugt. Es haucht schon beim Liegen an der Luft Bromwasserstoff aus, Beim Eintragen in Sodalösung geht es unter vorübergehender Rotfärbung in Lösung. Am besten führt man die Bromwasserstoff-Abspaltung durch Kochen mit Eisessig herbei, wobei das Bromid allmählich in Lösung geht. Man gießt die Lösung in Wasser und krystallisiert aus Wasser um. Ausbeute 1.6 g, Schmp. 157—158°. Die Verbindung löst sich in Natronlauge und wird auch nach dem Kochen damit durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden.

0.1584 g Sbst.: 0.3222 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O. — 0.1090 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 735 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ONS. Ber. C 55.6, H 3.3, N 9.3. Gef. C 55.5, H 3.6, N 9.4.

*N*-Phenyl- $\alpha, \beta$ -benzisothiazolon: 4 g Di-thio-salicylsäureanilid werden in Tetrachlorkohlenstoff-Suspension mit einer Lösung von 0.47 ccm Brom in Tetrachlorkohlenstoff verrieben, das karminrote Bromid abgesaugt und mit Eisessig bis zur vollständigen Lösung gekocht. Die Lösung wird in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 143—144°; Ausbeute 3.6 g.

0.1318 g Sbst.: 0.3330 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O. — 0.1004 g Sbst.: 5.6 ccm N (17°, 756 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ONS. Ber. C 68.7, H 4.0, N 6.2. Gef. C 68.9, H 4.1, N 6.4.

*N*-Methyl- $\alpha, \beta$ -benzisothiazolon (II): Wie die vorhergehenden Verbindungen aus 4 g Methylamid und 0.64 ccm Brom und Kochen des zuerst entstandenen Bromids mit Eisessig dargestellt, scheidet sich diese Verbindung in Gestalt ihres bromwasserstoffsäuren Salzes aus, welches bei 216° unt. Zers. schmilzt. Die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte und mit Äther extrahierte Base schmilzt bei 54°. Beim Verreiben mit Salzsäure liefert sie ein schwerlösliches, bei 130° unt. Zers. schmelzendes, salzsaures Salz.

3-Methoxy- $\alpha, \beta$ -benzisothiazolon (III): 5 g Benzisothiazolon werden mit der theoretischen Menge 2-*n*. Sodalösung (16 ccm) in Lösung gebracht und mit 5.6 g Silbernitrat umgesetzt. Das mikrokristalline Silbersalz trocknet man bei 130° und erhitzt es mit der theoretischen Menge Jodmethyl in der Druckflasche 4 Stdn. im Wasserbad. Der öldurchtränkte Rückstand wird mit siedendem Äther erschöpfend extrahiert, der Äther verjagt und das entstandene Gemisch von *O*- und *N*-Methyl-Verbindung mit Wasserdampf destilliert, wobei nur die *O*-Methylverbindung übergeht. Das Destillat wird mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Der so gereinigte Methyläther ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

0.1654 g Sbst.: 0.3530 g CO<sub>2</sub>, 0.0472 g H<sub>2</sub>O. — 0.1373 g Sbst.: 10.5 ccm N (17°, 745 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ONS. Ber. C 58.2, H 4.2, N 8.5. Gef. C 58.1, H 4.4, N 8.7.

Im Rückstand der Wasserdampf-Destillation befindet sich das neben der *O*-Methylverbindung entstandene *N*-Methyl-benzisothiazolon. Man reinigt es am besten durch Vakuum-Destillation und läßt Umkrystallisieren aus Ligroin folgen. Der Schmelzpunkt liegt ebeno wie der Misch-Schmelzpunkt des Gemenges mit der aus dem Methylamid durch Bromieren erhaltenen Verbindung bei 54°.

## Oxydation der Benzisothiazolone zu Saccharinen.

Benzisothiazolon wird in Natronlauge gelöst und mit 30-proz. Wasserstoffsperoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Salzsäure angesäuert und das Saccharin ausgeäthert. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt es, wie angegeben<sup>8)</sup>, bei 220° und zeigt den charakteristischen süßen Geschmack.

Phenyl-benzisothiazolon: Man löst in Eisessig und erwärmt mit 30-proz. Wasserstoffsperoxyd, gießt in Soda und äthert aus. Aus absol. Alkohol umkrystallisiert, schmolz das entstandene *N*-Phenyl-saccharin bei 181°, wie in der Literatur angegeben<sup>9)</sup>.

Methyl-benzisothiazolon: Man verfährt wie bei der Phenylverbindung. Das ausgeätherte *N*-Methyl-saccharin wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt ist der in der Literatur angegebene<sup>10)</sup> von 131–132°.

*N*-Benzoyl- $\alpha$ , $\beta$ -benzisothiazolon (IV).

4 g des Thiazolons werden mit 13 ccm 2-*n*. Sodalösung erwärmt und eingedampft, der Rückstand bei 130° getrocknet und das gepulverte Salz mit 3.7 g Benzoylchlorid und Benzol gekocht. Nach dem Verjagen des Benzols kocht man mit Wasser aus und krystallisiert das Ungelöste aus Xylol um. Die in theoretischer Ausbeute entstandene Verbindung bildet farblose, lange, verfilzte Nadeln vom Schmp. 167°.

0.1541 g Sbst.: 0.3727 g CO<sub>2</sub>, 0.0482 g H<sub>2</sub>O. — 0.0858 g Sbst.: 4.2 ccm N (20°, 759 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 65.9, H 3.5, N 5.5. Gef. C 66.0, H 3.5, N 5.6.

Behufs Aufspaltung des Thiazolringes läßt man zu einer Suspension von 2 g des Benzoats in wenig Aceton unter Rühren 4 ccm 2-*n*. Natronlauge zutropfen. Bei Zugabe des letzten Tropfens ist alles unter Gelbfärbung in Lösung gegangen. Leitet man nun längere Zeit Luft durch die Lösung, so wird das durch Disproportionierung aus dem sulfensauren Salz entstandene, am Stickstoff benzylierte Mercaptan zum Disulfid (VI) oxydiert und als solches ausgefällt. Aus Xylol umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 191° und ist identisch mit dem aus dem Di-thio-salicylsäure-amid durch Benzoylierung mit 2 Mol. Benzoylchlorid entstehenden Produkt.

## Thio-salicylsäure-amid.

Dieses Mercaptan gewinnt man aus dem Amid der Di-thiosäure, indem man 2 g des letzteren in viel siedendem Wasser suspendiert, 1.2 g Zinkstaub einträgt und allmählich 20 ccm 2-*n*. Salzsäure zulaufen läßt. Das Reaktionsprodukt, welches in der vom Zinkstaub-Rest filtrierten Flüssigkeit gelöst bleibt, wird mit Äther möglichst vollständig extrahiert und der Äther unter Überleiten von Kohlensäure verdunstet. Der Rückstand ist das bei 140° schmelzende Thio-amid, welches sich an der Luft leicht zum Disulfid oxydiert. Es löst sich schon in Soda.

Thio-salicylsäure-anilid: 6 g Anilid der Di-thiosäure werden mit Eisessig zum Sieden erhitzt und portionsweise 1.2 g Zinkstaub eingetragen. Das unter Durchleiten von Kohlensäure eingedampfte Filtrat

<sup>8)</sup> B. 12, 470 [1879].

<sup>9)</sup> B. 31, 1658 [1898].

<sup>10)</sup> C. 1903, II 1120.

hinterläßt das Reduktionsprodukt, das man durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in bei 110° schmelzenden Krystallen gewinnt. Diese Verbindung ist luftbeständiger als das entsprechende Amid und identisch mit dem aus Di-thio-anilid und Natronlauge erhaltenen Körper.

*S*-Benzoyl-thio-salicylsäure-amid (VII): 10 g Thio-salicylsäure-amid werden in 33 ccm 2-*n*. Sodalösung gelöst, die Lösung unter Überleiten von Kohlensäure eingedampft und das zurückbleibende Natriumsalz mit Benzol und Benzoylchlorid gekocht und heiß filtiert. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Man krystallisiert aus absol. Alkohol um und erhält es in derben, bei 135° schmelzenden Krystallen.

0.1370 g Sbst.: 0.3299 g CO<sub>2</sub>, 0.0538 g H<sub>2</sub>O. — 0.1126 g Sbst.: 5.4 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 65.4, H 4.3, N 5.5. Gef. C 65.6, H 4.4, N 5.5.

*N,N'*-Dibenzoyl-di-thio-salicylsäure-diamid (VI): 4 g Di-thiosäure-amid werden bei Gegenwart von 25 ccm 2-*n*. Natronlauge mit 3.6 g Benzoylchlorid (2 Mol.) benzyliert, wobei sich die Reaktionsflüssigkeit gelb färbt. Man äthert aus, verreibt den Rückstand mit Alkohol und krystallisiert das Ungelöste aus Xylol um. Das Produkt schmilzt bei 191° und ist identisch mit dem bei der Aufspaltung des Benzoyl-benzisothiazolons gewonnenen Körper.

0.1016 g Sbst.: 0.2432 g CO<sub>2</sub>, 0.0336 g H<sub>2</sub>O. — 0.1006 g Sbst.: 4.8 ccm N (12°, 735 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 65.6, H 3.9, N 5.5. Gef. C 65.3, H 3.7, N 5.5.

Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0.0304 g Sbst. in 0.0756 g Campher: Δ = 31°.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. 512. Gef. 516.9.

*N,S*-Dibenzoyl-thio-salicylsäure-amid (VIII): 4 g Di-thio-salicylsäure-amid werden in Wasser suspendiert und abwechselnd 7.3 g Benzoylchlorid und 25 ccm 2-*n*. Natronlauge zugetropft. Das ausgeschiedene Produkt wird mit Äther verrieben, wobei die Dibenzoylverbindung in Lösung geht, während das bei 167° schmelzende, benzylierte Benzisothiazolon zurückbleibt. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das Dibenzoylprodukt bei 135°. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das unten beschriebene Tribenzoylprodukt mit Eisessig so lange kocht, bis beim Erkalten nichts mehr ausfällt. Man versetzt die heiße Eisessig-Lösung mit heißem Wasser bis zur Trübung. Beim Erkalten scheidet sich das Dibenzoylprodukt aus, welches, aus absol. Alkohol umkrystallisiert, nadelförmige, farblose Krystalle bildet, die bei 135° schmelzen.

0.0878 g Sbst.: 0.2242 g CO<sub>2</sub>, 0.0350 g H<sub>2</sub>O. — 0.0854 g Sbst.: 3.2 ccm N (16°, 741 mm). — 0.0868 g Sbst.: 3.1 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1733 g Sbst.: 0.1127 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 69.9, H 4.2, N 3.9, S 8.9. Gef. C 69.67, H 4.45, N 4.2, 4.1, S 9.0.

Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0.0406 g Sbst. in 0.114 g Campher: Δ = 39°.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. 361. Gef. 365.3.

Tribenzoyl-thio-salicylsäure-amid (IX): 4 g Di-thio-säure-amid werden mit 50 ccm 2-*n*. Natronlauge übergossen und unter allmählichem Zusatz von 15 g Benzoylchlorid geschüttelt. Man läßt dann über Nacht stehen, wobei das anfangs schmierige Produkt fest wird. Zur Trennung des entstandenen Gemisches verreibt man mit Äther, welcher das Dibenzoyl vom Schmp. 135° löst. Der äther-unlösliche Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, welcher das Benzoyl-benzisothiazolon aufnimmt



(Schmp. 167°). Der nun verbleibende Rückstand stellt das in Alkohol und Äther sehr schwer lösliche Tribenzoat dar, das durch 4-maliges Umkrystallisieren aus Xylol vom Schmp. 220—222° rein erhalten wurde.

0.0982 g Subst.: 0.2608 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O. — 0.1234 g Subst.: 0.3262 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O. — 0.0878 g Subst.: 2.4 ccm N (16°, 744 mm). — 0.0936 g Subst.: 2.5 ccm N (17°, 745 mm). — 0.1246 g Subst.: 0.0612 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1791 g Subst.: 0.0878 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 72.3, H 4.1, N 3.0, S 6.8.

Gef. „ 72.5, 72.1, „ 4.2, 4.3, „ 3.1, 3.0, „ 6.8, 6.7.

*S*-Benzoyl-thio-salicylsäure-anilid (X): Das Thio-salicylsäure-anilid wird mit der theoretisch erforderlichen Menge Natronlauge eingedampft und das bei 130° getrocknete, fein gepulverte Natriumsalz mit Benzoylchlorid und Benzol gekocht. Die filtrierte Lösung setzt beim Erkalten die Benzoylverbindung ab. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet sie bei 140° schmelzende, farblose Krystalle.

0.1134 g Subst.: 0.2989 g CO<sub>2</sub>, 0.0466 g H<sub>2</sub>O. — 0.0983 g Subst.: 3.7 ccm N (20°, 753 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 72.1, H 4.5, N 4.2. Gef. C 71.9, H 4.6, N 4.3.

*N,S*-Dibenzoyl-thio-salicylsäure-anilid (XI): Beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann bildet sich aus dem Thio-salicylsäure-anilid ein Gemenge von *S*-Mono- und von *N,S*-Di-benzoat. Durch Verreiben mit Alkohol geht die Monobenzoylverbindung in Lösung. Das zurückbleibende Dibenzoylprodukt wird aus Xylol umkrystallisiert. Es bildet mikrokristalline, farblose Nadeln und schmilzt bei 164°.

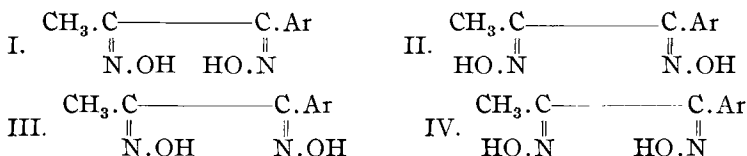
0.0984 g Subst.: 0.2685 g CO<sub>2</sub>, 0.0388 g H<sub>2</sub>O. — 0.0924 g Subst.: 2.8 ccm N (15°, 742 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 74.1, H 4.4, N 3.2. Gef. C 74.4, H 4.4, N 3.4.

### 199. G. Ponzo: Untersuchungen über Dioxime (L. Mitteilung).<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 19. April 1928.)

Nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie über die Isomerie der Dioxime sollten die Glyoxime CH<sub>3</sub>.C(:N.OH).C(:N.OH).Ar in vier Formen existieren, und zwar in einer *syn*-, einer *anti*- und zwei *amphi*-Formen:



Die erste und bisher einzige experimentelle Bestätigung dieser Theorie rührt von Meisenheimer, Lange und Lamparter<sup>2)</sup> her, welche vor kurzem vier Dioxime des Phenyl-*p*-methoxyphenyl-diketons, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(:N.OH).C(:N.OH).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>, isoliert haben, die von ihnen *p*-Methoxybenzil-dioxime genannt werden und bei 206—207° (*α*-Form), bei 176° (*β*-Form), bei 89—91° (*γ*-Form) und bei 114—115° (*δ*-Form) schmelzen sollen.

<sup>1)</sup> Mitteilungen I—XXXXIX: Gazz. chim. Ital., Bd. 51—58 [1921—1928].

<sup>2)</sup> A. 444, 94 [1925].