

die Krystallisation anscheinend ihr Ende erreicht hatte, wurde das Gefäß unter Schütteln schwach erwärmt, wobei die dünnen Nadeln rasch in Lösung gingen, während die warzigen Krystalle nicht merklich angegriffen wurden. Nun wurde rasch abgegossen und die bei Kühlung mit Eis entstehende Abscheidung noch 1- oder 2-mal aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde reines 1.3.5-Triphenyl-benzol (Schmp. 171—172⁰, ebenso die Mischprobe) erhalten.

0.1003 g Sbst.: 0.3458 g CO₂, 0.0518 g H₂O

C₂₄H₁₈. Ber. C 94.12, H 5.88. Gef. C 94.03, H 5.78.

Das zweite Reaktionsprodukt, die derberen Krystalle, wurde nach dem Abgießen der Lösung des Triphenyl-benzols durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Ligroin in Form kleiner, rautenförmiger Blättchen vom Schmp. 165—165.5⁰ erhalten.

0.0934 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.0479 g H₂O.

C₂₄H₁₈O. Ber. C 89.44, H 5.59. Gef. C 89.36, H 5.69.

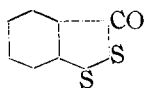
259. Arnold Reissert: Weiteres über α,β -Benzisothiazolon.

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

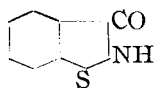
(Eingegangen am 19. Juli 1928.)

Vor kurzem veröffentlichte ich in Gemeinschaft mit Erich Manns¹⁾ eine Arbeit über Di-thiosalicylsäure-amide, in welcher die Überführung dieser Verbindungen durch Brom-Addition und Abspaltung von Bromwasserstoff in Körper der Benzisothiazol-Reihe beschrieben wurde.

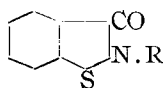
Von Hrn. Mc Clelland wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß er und seine Mitarbeiter in einigen in den Transactions of the Chemical Society²⁾ erschienenen Abhandlungen einen Teil der von uns dargestellten Verbindungen bereits beschrieben haben, was wir leider übersehen haben. Mc Clelland konnte durch Einwirkung von Ammoniak auf das von ihm gewonnene Dithiobenzoyl (I) das Benzisothiazolon (II) herstellen, doch



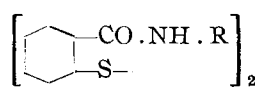
I.



II.



III.

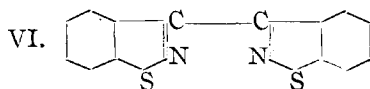
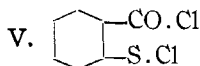


IV.

versagte diese Methode bei primären Aminen, weil die mit diesen primär gebildeten Thiazolone der Formel III durch den gleichzeitig entstehenden Schwefelwasserstoff zu den entsprechenden Amiden der Di-thiosalicylsäure (IV) reduziert werden. Dagegen gelang es Mc Clelland, durch Einwirkung von Methylamin und Anilin auf das Chlor-Additionsprodukt des Di-thiosalicylsäurechlorids (V) das Methyl- und Phenyl-benzisothiazolon zu gewinnen, also dieselben Körper, welche wir aus den entsprechenden Di-thiosalicylsäure-amiden durch Brom-Addition hergestellt haben.

¹⁾ B. 61, 1308 [1928].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 121, 86 [1922], 123, 170, 3310 [1923], 129, 921 [1926].



Die angegebenen Eigenschaften aller dieser Körper stimmen mit den von uns gegebenen Daten hinreichend überein. Auch ihre Oxydierbarkeit zu den entsprechenden Saccharinen haben die englischen Forscher bereits festgestellt. Endlich sei noch erwähnt, daß Stollé³⁾ einen Körper beschrieben hat, den er durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das 3-Aminobenzisothiazol erhalten hat und der daher als 3-Benzisothiazolon aufzufassen wäre, doch ist die Identität dieser Verbindung mit dem Benzisothiazolon von Mc Clelland und von mir, wie mir Hr. Stollé mitteilt, noch nicht erwiesen.

Ich habe mich nun bemüht, das bereits von Stollé (l. c.) dargestellte Benzisothiazol aus dem Thiazolon herzustellen, bin aber nicht zu dem gewünschten Ziele gelangt. Es boten sich dazu drei Wege: 1. Zinkstaub-Destillation des Thiazolons, 2. dessen Überführung in Chlor-thiazol durch Phosphorpentachlorid und Reduktion des entstandenen Chlorkörpers und 3. Reduktion des Thiazolons mit Jodwasserstoff.

Bei der Zinkstaub-Destillation wird nicht nur der Sauerstoff, sondern auch der Ringschwefel eliminiert, und es entsteht in leidlicher Ausbeute Benzonitril. Das 3-Chlor-benzisothiazol liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure an Stelle des erwarteten Thiazols das dimolekulare 3,3'-Bis-benzisothiazolyl (VI). Bei der Reduktion des Thiazolons mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 230° trat vollständige Verharzung ein.

Beschreibung der Versuche.

(Ausgeführt von Heinrich Düsterdiek.)

3-Chlor- α,β -benzisothiazol.

5 g Benzisothiazolon werden mit 7 g Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid 1 Stde. im Ölbad auf 130–140° erhitzt, das Oxychlorid verjagt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Soda alkalisch gemacht. Das anfangs ölig ausgeschiedene Chlorprodukt erstarrt bald zu farblosen Krystallen, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 40° schmelzen.

0.1559 g Sbst.: 0.1302 g AgCl. — C_7H_4NSCl . Ber. Cl 20.71. Gef. Cl 20.65.

3,3'-Bis- α,β -benzisothiazolyl (VI).

3 g des Chlorids werden mit 50 ccm 2-n. Salzsäure und 1.6 g Zinkstaub 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Bei der Extraktion mit Äther gewinnt man aus der Reaktionsflüssigkeit einen farblosen Körper, dessen Schmelzpunkt nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 100° liegt.

0.1211 g Sbst.: 0.2770 g CO_2 , 0.0374 g H_2O . — Mol.-Gew. nach Rast: 0.0185 g Sbst. in 0.2723 g Campher: $\Delta = 9.3^\circ$.

$C_{14}H_8N_2S_2$. Ber. C 62.6, H 3.0, Mol.-Gew. 268. Gef. C 62.4, H 3.45, Mol.-Gew. 292.

³⁾ B. 58, 2095 [1925].

Zinkstaub-Destillation des Thiazolons.

Bei der Erhitzung mit Zinkstaub destillierte ein Öl aus der Verbrennungsröhre heraus, welches sich nicht als basisch erwies, bei der Analyse die für Benzonitril berechneten Werte ergab und beim Kochen mit Natronlauge unter Ammoniak-Entwicklung Benzoesäure mit allen ihren bekannten Eigenschaften lieferte.

0.1560 g Sbst.: 0.4670 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1251 g Sbst.: 15 ccm N (17°, 746 mm).

C₇H₅N. Ber. C 81.55, H 4.85, N 13.60. Gef. C 81.65, H 5.07, N 13.60.

260. A. Skita und F. Keil: Basenbildung aus Carbonylverbindungen (II. Mittel.).

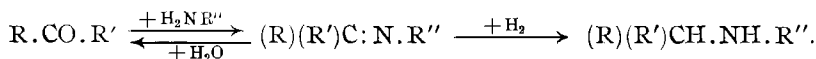
[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 21. Juni 1928.)

Mit Ketonen können auch Aniline wie aliphatische Basen unter gleichzeitiger Reduktion zu sekundären Aminen reagieren. Bei Gegenwart von Anilin wird Cyclohexanon unter dem Einfluß der katalytischen Hydrierung mit kolloidem Platin in vorzüglicher Ausbeute in *N*-Phenyl-cyclohexylamin umgewandelt.

Das salzsaure Salz dieser Base, welches aus Alkohol oder Salzsäure in gut ausgeprägten Krystallen vom Schmp. 204–205° erhalten wurde, ist luftbeständig und in Wasser nicht leicht löslich, während die von P. Sabatier und J. B. Senderens¹⁾ bei der Anilin- und Diphenylamin-Hydrierung erhaltene Base, die sie als *N*-Phenyl-cyclohexylamin ansprechen, nach ihren Angaben ein an der Luft unbeständiges, leicht lösliches Hydrochlorid liefert. Da auch die von diesen Forschern beschriebenen Farbreaktionen bei der Oxydation dieser Verbindung von den unseren durchaus verschieden sind, kann es nicht als sichergestellt angesehen werden, daß sie bereits früher *N*-Phenyl-cyclohexylamin in Händen gehabt hatten — zumal ihre Versuche nur mit einer Chlor-Bestimmung belegt sind.

Aceton und Diäthylketon reagieren in gleicher Weise wie die in voriger Arbeit²⁾ beschriebenen Ketone — Methyl-äthylketon und Cyclohexanon — mit primären Aminen zu sekundären Basen, und damit steht fest, daß Ketone ganz allgemein mit aliphatischen Aminen und Anilinen — auch in wäßriger Suspension — unter intermediärer Bildung von *N*-substituierten Iminen reagieren können, welche dann zu sekundären Aminen reduziert werden:



Andererseits haben uns die Kontrollversuche der Angaben G. Mignonnacs³⁾ gezeigt, daß unter den verschiedensten Versuchsbedingungen aus

¹⁾ P. Sabatier, J. B. Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 459, C. **1904**, I 884.

²⁾ vergl. Mitteilung I auf S. 1453—1457 des Juli-Heftes der „Berichte“.

³⁾ Franz. Patent 529 159 vom 3. VII. 1920; C. **1922**, IV 947.