

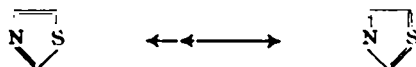
182. **Eiji Ochiai und Tadashi Nishizawa: Zur Kenntnis des Benzthiazols.**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 20. Juni 1941.)

Auf die nahe chemische Verwandtschaft zwischen Pyridin- und Thiazol-Basen wurde neuerdings von verschiedenen Forschern¹⁾ aufmerksam gemacht. Andererseits ist ihre chemische Verschiedenheit immer deutlicher geworden. So haben H. Kondo und F. Nagasawa²⁾ gezeigt, daß von den zwei Methylgruppen des 2,4-Dimethyl-thiazols nur die C²-Methylgruppe sich mit Benzaldehyd kondensieren läßt, während im 2,6-Lutidin die beiden Methylgruppen reagieren. H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser³⁾ haben beobachtet, daß einige Derivate von Pyridin- und Thiazol-Basen bei der inneren Komplexbildung sich verschieden verhalten.

Ochiai und Nagasawa⁴⁾ nahmen dabei an, daß in dem Resonanzsystem des Thiazols die Formen mit dem Sulfonium-Ion meistens unbeständig sind. In Übereinstimmung damit nahmen Erlenmeyer und Ueberwasser⁵⁾ an, daß am Aufbau des Thiazols „die Grenzformen mit =S= nur zu wenigen Prozenten beteiligt sind, so daß die den klassischen Formeln entsprechenden Grenzformen bei weitem überwiegen“.



Ein entsprechender Unterschied der chemischen Eigenschaften zwischen Pyridin- und Thiazol-Ringsystem wurde nun zwischen Chinolin und Benzthiazol gefunden.

Vor kurzem haben Ochiai und K. Kokeyuchi⁶⁾ beobachtet, daß Chinolin bei der Claisenschen Umlagerung des Allyläthers sowie bei der Diazo-Kuppelung von Oxyderivaten sich wie ein typisches Naphthoid⁷⁾ verhält. So lagert sich der Allyläther des 7-Oxy-chinolins leicht in ein einheitliches Allyl-7-oxy-chinolin um, während der Allyläther des letztgenannten der weiteren Umlagerung widersteht. Bei 6- bzw. 7-Oxy-chinolin-Derivaten wurde beobachtet, daß sie kuppeln, wenn ihre 5- bzw. 8-Stellung nicht blockiert ist. Andernfalls tritt keine Kuppelung ein, oder der Substituent wird durch die Azogruppe substituiert. Bei der Claisenschen Umlagerung sowie bei der Diazo-Kuppelung ist die Reaktionsfähigkeit der beiden freien *ortho*-Stellungen gegenüber der benzolischen Hydroxylgruppe im Chinolin eine ganz verschiedene. Die Reaktion tritt nur ein, wenn die freie *ortho*-Stellung 5 oder

¹⁾ E. Ochiai u. F. Nagasawa, B. 72, 1470 [1939]; J. P. Wibaut u. H. E. Jansen, B. 72, 1708 [1939]; H. Erlenmeyer, H. M. Weber u. P. Wiessner, Helv. chim. Acta 21, 863, 1017 [1938]; E. Ochiai u. T. Nishizawa, Journ. pharmac. Soc. Japan 60, 43 [1940].

²⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 57, 249 [1937].

³⁾ Helv. chim. Acta 23, 197, 1269 [1940].

⁴⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 59, 43 [1939].

⁵⁾ Helv. chim. Acta 23, 1271 [1940].

⁶⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 60, 98 [1940].

⁷⁾ K. Pries, A. 454, 121 [1927].

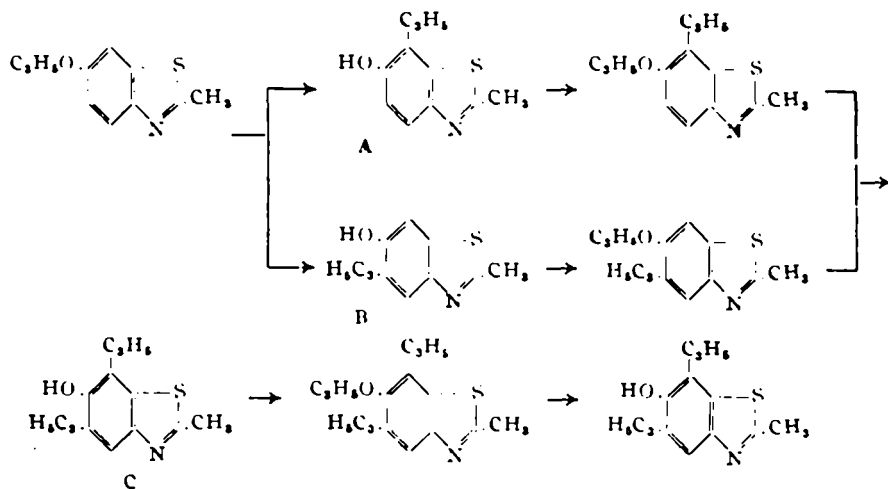
8 ist. Diese naphthoide Reaktivität des Chinolins wurde auch schon von verschiedenen anderen Forschern⁶⁾ beobachtet.

Bei einer Nachprüfung der beiden Reaktionen mit Benzthiazol hat sich nun gezeigt, daß dieses sich etwas anders verhält als Chinolin.

1) Claisensche Umlagerung von 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol-allyläther.

6-Oxy-2-methyl-benzthiazol-allyläther ist eine farblose Flüssigkeit; er isomerisiert sich beim Erhitzen im Rohr auf 240—250° fast quantitativ zu einer krystallinischen Phenolbase, welche als Pikrat gereinigt in zwei isomere Basen A (Schmp. 144°, Pikrat, Schmp. 125—126°) und B (Schmp. 188°; Pikrat, Zers.-Pkt. 216—219°) zerlegt wurde. A und B entstehen im Verhältnis von etwa 20:1. Die beiden Phenolbasen bilden ölige Allyläther, von denen die A-Verbindung ein nadelförmiges Pikrat vom Schmp. 115—116°, die B-Verbindung ein blättriges Pikrat vom Schmp. 161—163° liefert. Die beiden Allyläther lagern sich beim Erhitzen auf 235—250° in dieselbe nadelförmige Phenolbase (C) vom Schmp. 148° um. Der Allyläther der letztgenannten (ölig, Pikrat: Nadeln vom Schmp. 92°) läßt sich nicht weiter umlagern und zersetzt sich beim Erhitzen auf 240—250° in die ursprüngliche Phenolbase C.

Die Phenolbase C ist das 6-Oxy-2-methyl-5,7-diallyl-benzthiazol. Es besitzt keine freie *ortho*- bzw. *para*-Stellung mehr, so daß sein Allyläther beim Erhitzen in die ursprüngliche Phenolbase zerfällt, wie es z. B. beim 2-Allyl-4,6-dimethyl-phenol-allyläther⁹⁾ der Fall ist. Die Konstitution von A bzw. B wurde als 6-Oxy-2-methyl-5-allyl- bzw. 6-Oxy-2-methyl-7-allyl-benzthiazol angenommen, da A mit asymmetrischerem Bau im Vergleich zu B den niedrigeren Schmelzpunkt besitzt und in überwiegender Menge entsteht. Man kann somit die Veränderungen wie folgt veranschaulichen:



⁶⁾ T Zincke, A. 264, 196 [1891]; A Hebelbrand, B. 21, 2977 [1888]; H. Fühner, Arch. Pharmaz. 244, 604 [1906]; R Kaufmann u R Radosevic, B. 42, 2613 [1909]; I. G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 66790 (C. 1939 I, 533); R R. Renshaw, H. L. Friedman u. F. J. Gajewski, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 3323 [1939].

⁹⁾ L. Claisen u. E. Tietze, A. 449, 81 [1926].

II) Diazo-Kuppelung von 6-Oxy-benzthiazolen.

Als Oxybenzthiazol haben wir 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol, sein 5- bzw. 7-Allyl-Derivat und sein 5,7-Diallyl-Derivat gewählt und ihre Kuppelung mit *p*-Nitrophenyl- bzw. Phenyl-diazoniumchlorid in essigsauerm oder in natronalkalischem Medium untersucht.

6-Oxy-2-methyl-benzthiazol kuppelt mit Phenyl-diazoniumchlorid in alkalischem Medium und gibt einen einzigen roten Azofarbstoff vom Schmp. 119° mit etwa 82-proz. Ausbeute, während in saurem Medium kein Azofarbstoff entsteht, sondern etwa 84% des Ausgangsmaterials wiedergewonnen werden. Mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumchlorid kuppelt es in saurem wie in alkalischem Medium zu demselben roten Azofarbstoff vom Schmp. 224—225° mit je etwa 90-proz. Ausbeute.

6-Oxy-2-methyl-7-allyl-benzthiazol kuppelt mit Phenyl-diazoniumchlorid weder in saurem noch in alkalischem Medium. Mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumchlorid kuppelt es nur in alkalischem Medium. Hierbei wurde ein roter Azofarbstoff vom Schmp. 203° erhalten, mit geringer Ausbeute und teilweiser Regenerierung des Ausgangsmaterials.

6-Oxy-2-methyl-5-allyl-benzthiazol kuppelt mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumchlorid in alkalischem Medium fast quantitativ zu einem roten Azofarbstoff vom Schmp. 147°, während in saurem Medium eine geringe Menge desselben Azofarbstoffes unter Regenerierung von etwa 60% Ausgangsmaterial erhalten wurde.

6-Oxy-5,7-diallyl-2-methyl-benzthiazol kuppelte mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumchlorid selbst in alkalischem Medium nicht.

Bei der Diazo-Kuppelung der vier Oxybenzthiazole ist 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol also am reaktivsten, während sein 5,7-Diallyl-Derivat inaktiv ist. Von den beiden Monoallyl-6-oxy-2-methyl-benzthiazolen ist das 7-Allyl-Derivat, welches bei der Umlagerung in überwiegender Menge entsteht, viel inaktiver als das andere.

Die Ergebnisse der beiden Reaktionen zusammenfassend, kann man folgendes sagen:

1) Bei der Claisenschen Umlagerung von 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol-allyläther wurden zwei isomere Allylphenole im Verhältnis von etwa 20:1 erhalten, während 7-Oxy-chinolin-allyläther nur ein einziges Allylphenol gibt.

2) Die beiden Allyl-Derivate des Oxymethylbenzthiazols geben bei der weiteren Umlagerung dasselbe Diallylphenol, während der Allyläther des Oxyallylchinolins, welches noch eine freie *ortho*-Stellung zur benzolischen Allyloxygruppe enthält, gegen weitere Umlagerungsversuche völlig widerstandsfähig ist.

3) 6- bzw. 7-Oxy-chinolin sowie seine Derivate kuppeln mit Diazoniumsalzen nur in 5- bzw. 8-Stellung. Wenn diese blockiert ist, tritt keine Reaktion ein oder der Substituent in dieser Stellung wird durch die Azogruppe ersetzt. 6-Oxy-benzthiazol sowie seine Derivate sind dagegen immer kuppelungsfähig, wenn eine *ortho*-Stellung zur benzolischen Hydroxylgruppe frei ist.

4) Von den zwei möglichen *ortho*-Stellungen zur Hydroxylgruppe des 6-Oxy-benzthiazols ist die 7-Stellung weitaus die reaktionsfähigere und bei der Allyläther-Umlagerung durch die Allylgruppe leichter substituierbare.

Über die Reaktionsfähigkeit der Benzolhälfte des Benzthiazols hat schon K. Fries¹⁰⁾ berichtet. Durch eine Reihe von Versuchen ist er zu dem Schluß gekommen, daß Benzthiazol eine Zwischenstellung zwischen benzolider und naphthoider Reaktivität einnimmt.

¹⁰⁾ A. 454, 125 [1927]; Fries u. A. Buchler, A. 454, 233 [1927]; Fries u. A. Wolter, A. 527, 60 [1937].

Die Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen stimmen damit gut überein. Man kann ihnen auch entnehmen, daß die benzoide Form in geringerer Maße an den Reaktionen beteiligt ist.

Beschreibung der Versuche.

6-Oxy-2-methyl-benzthiazol-allyläther.

0.17 g 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol, 0.14 g Pottasche, 0.2 g Allylbromid und 10 ccm absol. Alkohol wurden 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, das hierbei ausgeschiedene Kaliumbromid wurde abgesaugt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wurde zuerst mit 10-proz. Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vak. destilliert. Sdp._{0.03} 130—140° (Badtemperatur). Ausb. 0.18 g (85% d. Th.).

Pikrat: Gelbe Nadeln aus Essigester. Schmp. 152°.

2.990 mg Sbst.: 5.200 mg CO₂, 0.805 mg H₂O.

C₁₁H₁₁ONS, C₈H₅O₇N₃. Ber. C 47.0, H 3.2. Gef. C 47.43, H 3.01.

Claisensche Umlagerung des 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol-allyläthers.

1) 0.24 g des Äthers wurden in einem Rohr 5 Min. auf 240—250° erhitzt, wobei sich der Rohrinhalt bräunlich färbte. Dieser wurde in Methanol gelöst, der Methanolextrakt mit Äther ausgezogen, vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Beim Versetzen mit einer kleinen Menge Petroläther schieden sich Krystalle vom Schmp. 133—135° aus. Ausb. 0.2 g. Löslich in Natronlauge. Prismen aus Benzol, welche nach einmaligem Verflüssigen bei 131° fest werden und bei 144° wieder schmelzen.

3.185 mg Sbst.: 7.580 mg CO₂, 1.470 mg H₂O. — 3.580 mg Sbst.: 0.195 ccm N₂ (17°, 766 mm).

C₁₁H₁₁ONS. Ber. C 64.4, H 5.4, N 6.8. Gef. C 64.91, H 5.16, N 6.40.

2) 8.0 g Allyläther wurden im Rohr 10 Min. auf 235—245° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt in Benzol gelöst und die Benzolösung mit 10-proz. Natronlauge durchgeschüttelt. In die alkalische Lösung wurde nach dem Behandeln mit aktiver Kohle Kohlendioxyd eingeleitet; die hierbei ausgeschiedenen weißen Krystalle wurden abgesaugt. Ausb. 7.3 g (91% d. Th.). Die Benzol-Lösung wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vak. destilliert. Sdp.₂ 160—180° (Badtemperatur). Ausb. 0.3 g (4% d. Th.). Das Destillat bildete ein nadelförmiges Pikrat vom Schmp: 152° und wurde durch die Mischprobe als unveränderter Allyläther identifiziert. Die Krystalle des Phenols (7.3 g) wurden in Benzol gelöst, eine Lösung von 8.0 g Pikrinsäure in Benzol hinzugefügt und stehengelassen. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Digerieren mit Benzol in 2 Teile getrennt.

Aus dem leichter löslichen Teil wurden 14.5 g Nadeln vom Schmp. 108—113° erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 125—126° schmolzen.

3.270 mg Sbst.: 5.695 mg CO₂, 0.905 mg H₂O.

C₁₁H₁₁ONS, C₈H₅O₇N₃. Ber. C 47.01, H 3.22. Gef. C 47.50, H 3.10.

Der in Benzol schwerer lösliche Teil bildete körnige Krystalle, welche beim Umkrystallisieren aus Aceton Prismen vom Zers.-Pkt. 216—219° lieferten. Ausb. 0.75 g.

3.200 mg Sbst.: 5.515 mg CO₂, 0.775 mg H₂O.

C₁₁H₁₁ONS, C₈H₇O₂N₃. Ber. C 47.01, H 3.22. Gef. C 47.00, H 2.71.

Das Pikrat vom Schmp. 125—126° wurde in Benzol gelöst, mit einer gesättigten Soda-Lösung durchgeschüttelt und die Benzol-Lösung nach dem Trocknen mit Pottasche eingeeengt, wobei Nadeln vom Schmp. 144° erhalten wurden.

Aus dem Pikrat vom Zers.-Pkt. 216—219° wurden bei analoger Zersetzung mit Soda-Lösung und Umkrystallisieren aus Benzol Nadeln vom Schmp. 188° erhalten. Die Mischprobe mit dem Isomeren vom Schmp. 144° schmolz bei 120—130°.

6-Oxy-2-methyl-7-allyl-benzthiazol-allyläther¹¹⁾.

1.6 g Phenolbase, 1.2 g Pottasche, 2.4 g Allylbromid und 20 ccm absol. Alkohol wurden 13 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsgemisch wie bei der Verätherung vom 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol behandelt. Sdp._{0,1} 180° (Badtemperatur). Ausb. 1.7 g.

Pikrat: Lange Nadeln aus Alkohol. Schmp. 115—116°.

2.990 mg Sbst.: 5.595 mg CO₂, 0.950 mg H₂O.

C₁₄H₁₅ONS, C₈H₇O₂N₃. Ber. C 50.63, H 3.80. Gef. C 51.03, H 3.56.

6-Oxy-2-methyl-5-allyl-benzthiazol-allyläther¹²⁾.

0.12 g Phenolbase, 0.1 g Pottasche, 0.2 g Allylbromid und 5 ccm absol. Alkohol wurden wie oben beschrieben behandelt und das Reaktionsgemisch in gleicher Weise aufgearbeitet. Sdp._{0,1} 180—190° (Badtemperatur). Ausb. 0.1 g.

Pikrat: Blätter aus Aceton. Schmp. 161—163°.

3.015 mg Sbst.: 5.660 mg CO₂, 1.065 mg H₂O. — 3.460 mg Sbst.: 0.352 ccm N₂ (17°, 759 mm).

C₁₄H₁₅ONS, C₈H₇O₂N₃. Ber. C 50.63, H 3.80, N 11.82. Gef. C 51.20, H 3.95, N 11.96.

Claisensche Umlagerung des 6-Oxy-2-methyl-7-allyl-benzthiazol-allyläthers.

0.5 g Allyläther wurden im Rohr 10 Min. auf 235—250° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der krystallinische Rohrinhalt in Benzol gelöst, mit 5-proz. Natronlauge durchgeschüttelt und die alkalische Lösung nach dem Behandeln mit Tierkohle mit Kohlendioxyd gesättigt. Das hierbei ausgeschiedene 6-Oxy-2-methyl-7-allyl-benzthiazol (C) wurde aus Aceton umgelöst. Nadeln, Schmp. 148°. Ausb. 0.43 g.

3.080 mg Sbst.: 7.675 mg CO₂, 1.645 mg H₂O.

C₁₄H₁₅ONS. Ber. C 68.57, H 6.12. Gef. C 67.96, H 5.98.

Aus der Benzol-Schicht wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und beim Abdestillieren des Lösungsmittels ein Tropfen Öl erhalten, welcher

¹¹⁾ Die Krystalle vom Schmp. 144° wurden als 6-Oxy-2-methyl-7-allyl-benzthiazol angesprochen.

¹²⁾ Die Krystalle vom Schmp. 188° wurden als 6-Oxy-2-methyl-5-allyl-benzthiazol angesprochen.

durch das Pikrat vom Schmp. 115—116° als Ausgangsmaterial charakterisiert wurde.

Claisensche Umlagerung des 6-Oxy-2-methyl-5-allyl-benzthiazolallyläthers.

0.1 g Allyläther wurde im Rohr 10 Min. auf 240—250° erhitzt und das Reaktionsprodukt wie oben behandelt. Nadeln aus Aceton. Schmp. 148°. Ausb. 0.08 g. Die Mischprobe mit dem 6-Oxy-2-methyl-5.7-diallyl-benzthiazol, welches durch Umlagerung von 6-Oxy-2-methyl-7-allyl-benzthiazolallyläther erhalten wurde, zeigte keine Schmp.-Erniedrigung.

6-Oxy-2-methyl-5.7-diallyl-benzthiazolallyläther.

0.4 g Phenolbase, 0.25 g Pottasche, 0.5 g Allylbromid und 5 ccm absol. Alkohol wurden wie bei der Verätherung von 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol behandelt. Sdp._{0.01} 180° (Badtemperatur). Ausb. 0.3 g.

Pikrat: Nadeln aus Methanol. Schmp. 92°.

3.365 mg Sbst.: 6.615 mg CO₂, 1.265 mg H₂O.

C₁₇H₁₈ONS, C₈H₈O₇N₃. Ber. C 53.70, H 4.28. Gef. C 53.61, H 4.21.

0.1 g Allyläther wurde im Rohr 5 Min. auf 240° erhitzt, wobei der Rohrinhalt in eine schwarzbraune zähe Flüssigkeit umgewandelt wurde. Nach dem Erkalten wurde diese in Aceton gelöst und der Aceton-Extrakt mit Äther ausgezogen. Die Äther-Lösung wurde mit 5-proz. Natronlauge durchgeschüttelt und die alkalische Schicht nach dem Behandeln mit Kohle mit Kohlendioxyd gesättigt. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Aceton umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 148°. Ausb. 0.05 g. Die Mischprobe mit 6-Oxy-2-methyl-5.7-diallyl-benzthiazol zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Der in Natronlauge unlösliche Teil der Äther-Lösung wurde nach dem Trocknen mit Pottasche vom Lösungsmittel abdestilliert und im Vak. destilliert. Sdp.₂ 180—190°. Pikrat: Nadeln vom Schmp. 84—85°. Die Mischprobe mit dem Pikrat vom 6-Oxy-2-methyl-5.7-diallyl-benzthiazolallyläther (Schmp. 92°) schmolz bei 86—88°.

Einwirkung von Phenyl diazoniumchlorid auf 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol.

0.334 g 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol wurden in 4 ccm 10-proz. Salzsäure gelöst. Hierauf wurde eine aus 0.186 g Anilin, 0.146 g Natriumnitrit und 2 ccm 10-proz. Salzsäure bereitete Diazoniumsalz-Lösung hinzugefügt, auf 20 ccm mit Wasser verdünnt, 10 Min. stehengelassen und in 2 gleiche Teile A und B geteilt.

Die Lösung A wurde mit Natriumacetat gesättigt und über Nacht stehengelassen. Der hierbei ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äther umgelöst. Körnige Krystalle vom Schmp. 154—157°. Ausb. 0.14 g (84% d. Th.). Beim Umkrystallisieren aus Aceton wurden prismatische Krystalle vom Schmp. 159—160° erhalten, welche bei der Mischprobe mit 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol (Schmp. 162°) bei 160—161° schmolzen.

Die Lösung B wurde unter Umschütteln mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und über Nacht stehengelassen. Die hierbei ausgeschiedenen roten Krystalle wurden abgesaugt, in Wasser gelöst, mit verd. Essigsäure angesäuert und die ausgeschiedenen Krystalle aus Aceton-Benzol umkrystallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 119°. Ausb. 0.22 g (82% d. Th.).

2.815 mg Sbst.: 0.372 ccm N₂ (13°, 761 mm).

C₁₄H₁₁ON₂S. Ber. N 15.61. Gef. N 15.79.

Die vom Azofarbstoff abfiltrierte Lösung wurde mit Kohlendioxyd gesättigt und mit Äther ausgezogen. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 0.05 g schwach gelbe Krystalle erhalten, welche, aus Aceton umgelöst, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 157—159° bildeten. Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial 158—160°.

Einwirkung von *p*-Nitro-phenyl-diazoniumchlorid auf 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol.

A) 0.167 g 6-Oxy-2-methyl-benzthiazol wurden in 2 ccm 10-proz. Salzsäure gelöst. Hierauf wurde mit einer aus 0.138 g *p*-Nitranilin und 0.072 g Natriumnitrit bereiteten Diazoniumsalz-Lösung versetzt und mit Natriumacetat gesättigt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Orangerote feine Nadeln vom Schmp. 224—225°. Ausb. 0.29 g (95% d. Th.).

3.105 mg Sbst.: 0.461 ccm N₂ (20°, 759 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₂S. Ber. N 17.83. Gef. N 17.27.

B) 0.134 g Oxymethylbenzthiazol wurden in 2 ccm 10-proz. Salzsäure gelöst, mit einer Diazoniumsalz-Lösung (aus 0.11 g *p*-Nitranilin und 0.058 g Natriumnitrit bereitete) versetzt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Nach einiger Zeit wurde die Lösung mit Essigsäure angesäuert, und die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Aceton umgelöst. Rote Nadeln vom Schmp. 224—225°. Ausb. 0.22 g (90% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit dem oben erhaltenen Diazoniumsalz zeigte keine Erniedrigung.

Einwirkung von Phenyl-diazoniumchlorid auf 6-Oxy-2-methyl-7-allyl-benzthiazol.

A) 0.102 g Oxymethylallylbenzthiazol, 0.046 g Anilin, 0.036 g Natriumnitrit und verd. Salzsäure wurden wie oben behandelt. Die hierdurch ausgeschiedenen Krystalle betragen 0.09 g. Beim Umkrystallisieren aus Aceton bildeten sie farblose Nadeln vom Schmp. 140—142°, welche bei der Mischprobe mit dem 6-Oxy-2-methyl-7-allyl-benzthiazol bei 140—143° schmolzen.

B) 0.102 g Oxymethylallylbenzthiazol, 0.046 g Anilin, 0.036 g Natriumnitrit und verd. Salzsäure wurden in gleicher Weise zur Einwirkung gebracht und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Nach dem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mit Essigsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Aceton umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 142—145°. Die Mischproben mit dem Oxymethylallylbenzthiazol schmolzen bei 143—144°.

Einwirkung von *p*-Nitro-phenyl-diazoniumchlorid auf 6-Oxy-2-methyl-7-allyl-benzthiazol.

A) 0.306 g Oxymethylallylbenzthiazol wurden in 15 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst, mit einer Diazoniumsalz-Lösung aus 0.207 g *p*-Nitranilin und 0.110 g Natriumnitrit versetzt und über Nacht stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde unter Eiskühlung mit 15-proz. Essigsäure angesäuert und mit Äther durchgeschüttelt. Hierbei schieden sich Krystalle zwischen der wäbr. und der äther. Schicht ab, welche abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert wurden. Rote Nadeln vom Schmp. 203°. Ausb. 0.012 g.

3.135 mg Subst.: 0.419 ccm N₂ (19°, 763 mm).

C₁₇H₁₄O₃N₄S. Ber. N 15.82. Gef. N 15.69.

Die äther. Schicht wurde mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat eingeeengt. Nach zwei Nächten schieden sich gelbbraune körnige Krystalle ab, welche beim Umkrystallisieren aus Aceton Nadeln vom Schmp. 135—137° bildeten. Ausb. 0.22 g. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial (Schmp. 145°) schmolz bei 135—138°.

B) 0.051 g Oxymethylallylbenzthiazol wurden in 3 ccm 10-proz. Salzsäure gelöst und eine Diazoniumsalz-Lösung aus 0.035 g *p*-Nitranilin und 0.018 g Natriumnitrit unter Umschütteln zugesetzt. Der ausgeschiedene blaßgelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 138—148°. Ausb. 0.05 g. Beim Umkrystallisieren aus Aceton bildete er Nadeln vom Schmp. 142—143°, welche bei der Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial bei 143—144° schmolzen.

Einwirkung von *p*-Nitro-phenyl-diazoniumchlorid auf 6-Oxy-2-methyl-5-allyl-benzthiazol.

A) 0.103 g des Phenols wurden in 10-proz. Natronlauge gelöst und mit einer Diazoniumsalz-Lösung aus 0.069 g *p*-Nitranilin und 0.035 g Natriumnitrit versetzt. Nach 5 Stdn. wurde die Reaktionsmischung mit Essigsäure angesäuert und der ausgeschiedene rote Niederschlag abgesaugt. Rote Prismen aus Benzol. Schmp. 147°. Ausb. 0.105 g.

1.780 mg Subst.: 0.237 ccm N₂ (22°, 759 mm).

C₁₇H₁₄O₃N₄S. Ber. N 15.82. Gef. N 15.39.

Die Mutterlauge des Azofarbstoffs wurde mit aktiver Kohle behandelt und eingeeengt. Hierbei wurden farblose Nadeln vom Schmp. 182—185° erhalten, welche bei der Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial (Schmp. 188°) bei 183—186° schmolzen.

B) 34 mg des Phenols wurden in 3 ccm 15-proz. Salzsäure gelöst, mit einer Diazoniumsalz-Lösung aus 23 mg *p*-Nitranilin und 12 mg Natriumnitrit versetzt und nach 10 Min. mit Natriumacetat gesättigt. Hierbei schied sich ein orangeroter Niederschlag ab. Nach etwa 1 Stde. wurde dieser abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 180—184°. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial (Schmp. 188°) schmolz bei 183—185°. Ausb. 15 mg.

Die Mutterlauge wurde eingeeengt und stehengelassen. Hierbei schieden sich neben gelben Nadeln einige rote Krystalle ab, welche mit Aceton gewaschen und getrocknet wurden. Rote Prismen vom Schmp. 140—143°.

Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen Azofarbstoff (Schmp. 147°) schmolz bei 142—144°.

Einwirkung von *p*-Nitro-phenyl-diazoniumchlorid auf 6-Oxy-2-methyl-5.7-diallyl-benzthiazol.

0.031 g des Phenols wurden in 10-proz. Natronlauge gelöst und mit einer Diazoniumsalz-Lösung aus 0.018 g *p*-Nitr anilin und 0.009 g Natriumnitrit versetzt, wobei sich die Reaktionsmischung bräunlich färbte. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die Lösung mit Essigsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet. Schmp. 113—122°. Ausb. 0.028 g. Beim Umkrystallisieren aus Aceton-Benzol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 138—141° erhalten, welche bei der Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial (Schmp. 148°) bei 142—145° schmolzen.

183. Eberhard Clotofski und Werner Junge: Zur Kenntnis der Buchenrinde (*Fagus Silvatica*), II. Mitteilung.*)

[Aus d. Organ.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Berlin-Charlottenburg.]
(Eingegangen am 10. Juli 1941.)

Bei der Hydrolyse der Buchenrinde mit Säuren hatte es sich gezeigt, daß ein großer Anteil unlöslich zurückbleibt. Die Anreicherung des Methoxygehaltes im nichthydrolysierbaren Rückstand läßt auf das Vorliegen einer Lignin- bzw. ligninähnlichen Fraktion schließen.

Die Arbeiten von W. I. Scharkow¹⁾ und A. von Wacek und A. Schön²⁾, die verschiedene Rinden auf Lignin untersucht haben, beweisen die Anwesenheit von nativem Lignin in Baumrinden. Jedoch nehmen die genannten Verfasser an, daß der geringe Methoxygehalt des Rindenlignins auf die Anwesenheit von noch anderen Bestandteilen im nichthydrolysierbaren Anteil hindeutet bzw. sich durch weniger hoch methoxylierte Bausteine im Rindenlignin erklären läßt.

Zur Bestimmung des Ligningehaltes der Buchenrinde wurden die bei der Holzsubstanz gebräuchlichen Verfahren auf die Rinde übertragen und nachstehende Werte (S. 1416 oben) erhalten:

Während die erstgenannten Verfahren im Mittel 30—35% an Ligninfraktionen ergeben, ist der Wert des Cuproxam-Lignins bedeutend niedriger. Aus dem hohen Methoxygehalt, 15.45%, folgt jedoch, daß bei diesem Aufschlußverfahren eine stark angereicherte ligninhaltige Komponente vorliegt.

Um über die Natur des Lignins der Buchenrinde einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurde die mit Alkohol völlig extrahierte Rinde einer Oxydation mit Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali unter Druck nach Freudenberg³⁾ unterworfen. Bei einer Einwaage von 56 g extrahierter Rinde konnten 3 g Rohvanillin erhalten werden. Die Vanillinausbeute betrug, bezogen auf ge-

*) I. Mitteil.: B. 74, 299 [1941].

¹⁾ W. I. Scharkow u. Mitarbb., C. 1940 I, 399, 1049; C. 1940 II, 643.

²⁾ Holz als Roh- u. Werkstoff 4, 18 [1941].

³⁾ B. 78, 167 [1940].