

83. Zur Kenntnis der Eigenschaften isosterer und strukturähnlicher Verbindungen VII¹⁾. Über die Darstellung des 4-Oxy-benzthiazol

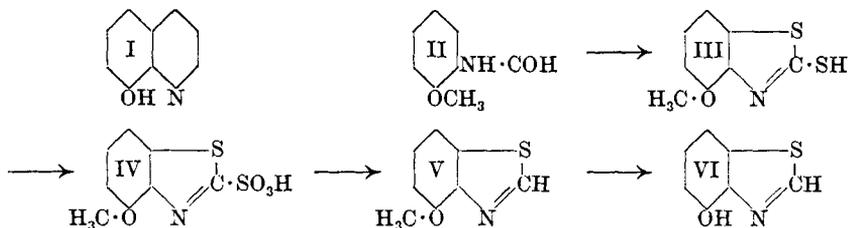
von H. Erlenmeyer, H. Ueberwasser und H. M. Weber.

(6. V. 38.)

Zur Förderung des Problems „Beziehungen zwischen Struktur und Wirkung“ schien es uns wichtig, von gegebenen Ähnlichkeiten zwischen gewissen Verbindungstypen ausgehend das Wesen dieser Verwandtschaft eingehender zu untersuchen.

Wir haben in diesem Zusammenhang u. a. bereits eine Reihe von vergleichenden Untersuchungen an Stoffpaaren ausgeführt, die wie das Beispiel Benzol-Thiophen formal durch den Austausch einer —CH=CH-Gruppe in Ringsystemen durch Schwefel erhalten werden können²⁾.

Interessant erschien uns für die weitere Verfolgung dieses speziellen Problems ein Vergleich der Eigenschaften des 8-Oxy-chinolins (I) mit seinem noch unbekanntem isosteren 4-Oxy-benzthiazol (VI). Die Synthese des letzteren soll im folgenden beschrieben werden. Das Ausgangsmaterial Formyl-o-anisidin lässt sich durch folgende Reaktionen (II → VI) in 4-Oxy-benzthiazol überführen.



2-Mercapto-4-methoxy-benzthiazol (III).

200 g Formyl-o-anisidin, mit 170 g gemahlenem Schwefel gut vermischt, werden während 16 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt in einer Schale mit 2-n. NaOH-Lösung extrahiert. Auf Zusatz von Salzsäure fällt ein filtrierbares Rohprodukt aus, das sich aus 50-proz. Alkohol umkrystallisieren lässt. Es resultiert 2-Mercapto-4-methoxy-benzthiazol in kleinen, schwach gelb gefärbten Krystallen vom Smp. 208°.

4,615; 4,225 mg Subst. gaben 8,295; 7,575 mg CO₂ und 1,470; 1,345 mg H₂O

18,325; 19,085 mg Subst. gaben 43,900; 45,690 mg BaSO₄

C₈H₇ONS₂ Ber. C 48,75 H 3,55 S 32,5%

Gef. „ 49,03; 48,90 „ 3,56; 3,56 „ 32,91; 32,88%

¹⁾ VI. Mitteilung Helv. **21**, 111 (1938).

²⁾ Helv. **16**, 733, 1381 (1933); **20**, 204, 310, 514, 1388 (1937); **21**, 111 (1938).

4-Methoxy-benzthiazol-2-sulfosäure (IV).

Zu 34 g 2-Mercapto-4-methoxy-benzthiazol und 30 g Natriumcarbonat in 400 cm³ Wasser heiss gelöst werden bei 80—90° unter Rühren anfangs rasch, gegen Ende langsamer 370 cm³ einer käuflichen 15-proz. Natriumhypochloritlösung gegeben. Das Ende der Oxydation lässt sich durch Tüpfelproben feststellen. Die Lösung wird alsdann heiss filtriert und das Filtrat bis zur Trübung mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz der 4-Methoxy-benzthiazol-2-sulfosäure in weissen Blättchen aus.

4,823 mg Subst. gaben 0,221 cm³ N₂ (19°, 739 mm)
 $C_9H_8O_4NS_2Na$ Ber. N 5,24 Gef. N 5,22%

Die Oxydation lässt sich in gleicher Weise mit Kaliumpermanganat durchführen und ergibt alsdann das entsprechende Kaliumsalz.

4-Methoxy-benzthiazol (V).

Der Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Friedländer* und *Lucht*¹⁾ durchgeführt. 40 g 4-Methoxy-benzthiazol-2-sulfosaures Natrium werden in ca. 500 cm³ Wasser gelöst und zu 600 g 5-proz. Natriumamalgam gegeben; unter Rühren lässt man nun die berechnete Menge 50-proz. Schwefelsäure bei 0° im Verlauf mehrerer Stunden zutropfen, sodass die Acidität der Lösung jeweils gross genug ist, gebildetes Schwefeldioxyd zu vertreiben. Auf der Oberfläche sammelt sich im Verlauf der Reaktion ein gelber Schaum von 4-Methoxy-benzthiazol an. Nachdem sich kein Schwefeldioxyd mehr entwickelt, wird die Lösung stark alkalisch gemacht und warm mit Benzol extrahiert. Die Lösung in Benzol wird getrocknet und stark eingeeengt, worauf beim Abkühlen 4-Methoxy-benzthiazol auskrystallisiert. Weisse Krystalle, die beim Trocknen an der Luft hellgelbe Farbe annehmen. Smp. 103°.

4,600 mg Subst. gaben 9,805 CO₂ und 1,73 mg H₂O
 2,680 mg Subst. gaben 0,206 cm³ N₂ (18°, 733 mm)
 22,890 mg Subst. gaben 32,470 mg BaSO₄
 C_9H_7ONS Ber. C 58,16 H 4,26 N 8,47 S 19,40%
 Gef. „ 58,13 „ 4,22 „ 8,69 „ 19,48%

4-Oxy-benzthiazol (VI).

Die Spaltung der Methoxy-Gruppe des 4-Methoxy-benzthiazols lässt sich mit konz. Jodwasserstoffsäure oder 48-proz. Bromwasserstoffsäure durch Sieden unter Rückfluss erreichen. Erhitzt man 4-Methoxy-benzthiazol mit möglichst farbloser konz. Jodwasserstoffsäure 1½ Stunden unter Rückfluss, so scheidet sich beim Erkalten das jodwasserstoffsäure Salz des 4-Oxy-benzthiazols in grossen gefärbten Krystallen aus. Diese werden in heissem Wasser gelöst und

¹⁾ B. 26. 3028 (1893).

aus der Lösung mit Natriumbicarbonat, dem man zweckmässig etwas Hyposulfit zusetzt, 4-Oxy-benzthiazol gefällt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man schwach gelbliche Blättchen vom Smp. 143°, die durch Sublimation im Vakuum weiter gereinigt werden können.

2,655 mg Subst. gaben 0,220 cm³ N₂ (19°, 750 mm)
C₇H₅ONS Ber. N 9,27 Gef. N 9,56%

Wir werden in späteren Mitteilungen über die chemischen und biologischen Eigenschaften dieser Verbindung berichten.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

84. Über Poly-azobenzole

(20. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte¹⁾)

von Paul Ruggli und Charles Petitjean.

(9. V. 38.)

Vergleicht man die verschiedenen Methoden zur Darstellung von Azokörpern, so wird die Einwirkung von aromatischen Nitrosoverbindungen auf aromatische Amine verhältnismässig selten benutzt. Allgemein bekannt ist die Synthese des Azobenzols aus Nitrosobenzol und Anilin²⁾, doch findet man in der Literatur noch eine Reihe weiterer Beispiele³⁾.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer Erweiterung dieser „Nitroso-Methode“ zur Verknüpfung von mehr als zwei Benzolkernen durch Azogruppen in p-Stellung. Es entstehen dabei farbige Substanzen, die man als Azohomologe des Azobenzols mit einem jeweiligen Zuwachs von $-N_2 \cdot C_6H_4-$ betrachten kann, und die wir kurz als „Poly-azobenzole“ der p-Reihe bezeichnen wollen⁴⁾. Das nächste Homologe (I) des Azobenzols wird demnach kurz „Disazobenzol“ genannt⁵⁾. Diese Verbindungen unterscheiden sich von den Azofarbstoffen durch das Fehlen der Auxochrome und den ausschliesslichen Gehalt an Benzolkernen, während man bei technischen Farbstoffen höchstens zwei Benzolkerne hintereinander kuppelt (Aminoazobenzol und seine Sulfosäuren) und dann eine Naphtalingruppe anschliesst, wie das Beispiel des Biebricher Scharlachs zeigt.

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. **21**, 38 (1938).

²⁾ A. v. Baeyer, B. **7**, 1639 (1874).

³⁾ Zusammenstellung in der Diss. Ch. Petitjean, Basel 1938.

⁴⁾ Der Name ist nicht ganz korrekt, aber zweckmässig; ähnliches trifft für die bekannte Gruppe der Poly-phenyle zu.

⁵⁾ Der Name wurde schon von R. Nietzki gewählt.