

189. Zur Kenntnis der Eigenschaften isosterer und strukturähnlicher Verbindungen. IX<sup>1)</sup>.

Vergleichende Untersuchungen mit 4-Oxy-benzthiazol

von H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser.

(2. XI. 38.)

In Fortführung früherer Untersuchungen<sup>2)</sup> mit Stoffpaaren, die formal durch Austausch einer  $-\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppe in aromatischen Ringen durch den „aromatischen“ Schwefel zu erhalten sind — wie im bekanntesten Beispiel Benzol-Thiophen — hatten wir das dem 8-Oxy-chinolin (I) entsprechende 4-Oxy-benzthiazol (II) hergestellt<sup>3)</sup>.



Über Versuche die zum Ziele haben, die Eigenschaften dieser neuen Benzthiazol-Verbindung mit den bekannten Eigenschaften des isosteren Chinolinderivates zu vergleichen, soll im folgenden berichtet werden.

Die Schmelzpunkte, Löslichkeiten in Wasser und die Wasserstoffionenkonzentrationen von Lösungen sind in Tabelle I einander gegenübergestellt.

Tabelle 1.

|  | 4-Oxy-benzthiazol | 8-Oxy-chinolin |      |
|--|-------------------|----------------|------|
| Schmelzpunkt . . . . .                                     | 143,5°            | 75,5°          |      |
| Löslichkeit in Wasser mg/L. . .                            | 880 mg (16°)      | 520 mg (18°)   |      |
| Farbe der Lösung {   | Wasser . .        | farblos        | gelb |
|  | Alkohol . .       | gelb           | gelb |
| p <sub>H</sub> einer 2,6 × 10 <sup>-3</sup> -m. Lösung . . | 4,24              | 6,77           |      |

Aus den Aciditätsmessungen geht hervor, dass im 4-Oxy-benzthiazol die Phenolstruktur gegenüber der chinoiden Form stärker ausgeprägt ist, womit wohl auch die Farblosigkeit der wässrigen Lösung zusammenhängt.

Die Stoffe 4-Oxy-benzthiazol und 8-Oxy-chinolin bilden, wie aus dem Schmelzdiagramm (Fig. 1) hervorgeht, Mischkrystalle.

<sup>1)</sup> VIII. Mitteilung. Helv. 21, 1013 (1938).

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

<sup>3)</sup> Helv. 21, 709 (1938).

8-Oxy-chinolin ist sodann für die analytische Chemie besonders wichtig durch seine Fähigkeit, mit den verschiedensten Metallionen schwerlösliche, krystallisierte, zur quantitativen Bestimmung geeignete, innere Komplexsalze zu geben<sup>1)</sup>. Wir haben mit 4-Oxy-benzthiazol eine Reihe von ähnlichen Fällungsversuchen durchgeführt mit dem Ergebnis, dass in einigen Beispielen ( $Zn^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ) die geringe Löslichkeit der Niederschläge eine quantitative Abscheidung ermöglicht, während in anderen Fällen ( $Mg^{++}$ ,  $Al^{+++}$ ) die Löslichkeit der Oxy-benzthiazolate zu gross ist, um eine quantitative Bestimmung durchzuführen. So wurde für die Löslichkeit des Aluminium-oxy-benzthiazolat bei Zimmertemperatur gefunden: 30,5 mg in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gegenüber einer Löslichkeit von 1,17 mg in 100 cm<sup>3</sup> Wasser für Aluminium-oxy-chinolat<sup>2)</sup>.

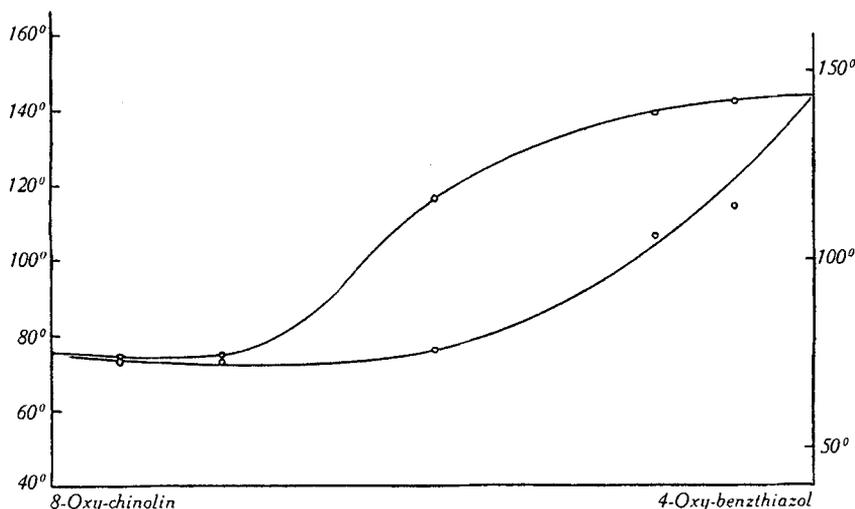


Fig. 1.

Die quantitative Bestimmung des 4-Oxy-benzthiazols in diesen Metallkomplexen lässt sich in gleicher Weise wie bei den Oxy-chinolaten auf massanalytischem Wege durch Bromierung des in Salzsäure gelösten Niederschlages mit einer 0,1-n. Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung durchführen. Das sich hierbei bildende 4-Oxy-5,7-dibrom-benzthiazol ist schwer löslich und scheidet sich in Form farbloser Krystalle ab. Smp. 203°.

<sup>1)</sup> Die chemische Analyse, Band 34: R. Berg, „Das o-Oxychinolin, Oxin“, Stuttgart 1935. Siehe auch W. D. Treadwell, Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse (1938), S. 58.

<sup>2)</sup> Ermittelt durch Titration der Lösungen ohne Berücksichtigung der Hydrolyse. Über Versuche, diese Löslichkeit für analytische Trennungen auszunützen, werden wir später berichten.

Im ultravioletten Licht zeigt 4-Oxy-benzthiazol eine hellgrüne, Zink-oxy-benzthiazolat, eine hellblaue, Dibrom-oxy-benzthiazol, eine starke gelbweisse Fluoreszenz. Von den entsprechenden 8-Oxy-chinolinverbindungen zeigt nur das Zink-oxy-chinolat eine Fluoreszenz (gelbgrün).

Die für 8-Oxy-chinolin angegebenen charakteristischen qualitativen Farbreaktionen mit Vanadaten, Molybdaten und Wolframaten in Gegenwart von Essigsäure, die durch die Bildung von metallorganischen Verbindungen erklärt werden<sup>1)</sup>, lassen sich mit 4-Oxy-benzthiazol nicht erhalten. Hingegen gibt 4-Oxy-5,7-dibrom-benzthiazol in Aceton gelöst mit Fe<sup>+++</sup> eine grünschwarze Färbung, wie sie mit gleicher Empfindlichkeit (0,05 γ) vom Dibrom-oxychinolin beschrieben ist<sup>2)</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### Bromometrische Titration des 4-Oxybenzthiazol.

4-Oxy-benzthiazol wird zur Bromierung in 10-proz. Salzsäure gelöst. Zu der Lösung fügt man 0,5 g Kaliumbromid und lässt aus einer Bürette 0,1-n. Kaliumbromatlösung zutropfen. Die Bromierung ist zu Beginn an einer Trübung der Lösung zu erkennen und führt gegen Ende der Titration zu einer krystallisierten Abscheidung des farblosen 4-Oxy-5,7-dibrom-benzthiazols. Die Titration wird bei beginnender Gelbfärbung der Lösung durch überschüssiges Brom unterbrochen und dieses sodann mit Kaliumjodid umgesetzt und mit 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung ermittelt und in Abzug gebracht.

53,2; 6,94 mg 4-Oxy-benzthiazol verbrauchen 14,09; 1,79 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KBrO<sub>3</sub>-Lösung; berechnet 14,07; 1,83 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KBrO<sub>3</sub>.

#### 4-Oxy-5,7-dibrom-benzthiazol.

Das bei der bromometrischen Titration des 4-Oxy-benzthiazols ausfallende Produkt wurde durch Filtration gewonnen, mit Schwefeldioxyd haltigem Wasser gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Krystallnadeln vom Smp. 203°.

6,575; 6,853 mg Subst. gaben 0,270; 0,278 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 731 mm; 19°, 736 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>ONBr<sub>2</sub> Ber. N 4,53%  
Gef. „ 4,57; 4,63%

#### Schmelzdiagramm 4-Oxy-benzthiazol-8-Oxy-chinolin.

Zusammensetzung in Gew.-% 4-Oxy-benzthiazol.

|                           |       |     |      |      |      |      |        |
|---------------------------|-------|-----|------|------|------|------|--------|
| Zusammensetzung . . . . . | 0     | 9,0 | 22,3 | 50,2 | 89,6 | 79,3 | 100    |
| Taupunkt . . . . .        | 75°   | 74° | 73°  | 76°  | 106° | 114° | 143°   |
| Schmelzpunkt . . . . .    | 75,5° | 75° | 75°  | 116° | 139° | 142° | 143,5° |

<sup>1)</sup> Siehe *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl. 1935, S. 195.

<sup>2)</sup> *R. Berg*, loc. cit. S. 85.

### Quantitative Bestimmung von Zn<sup>..</sup>.

Aus 20 cm<sup>3</sup> einer Zinksulfatlösung mit 17,42 mg Zn<sup>..</sup> wurden in Gegenwart von 1 g Natriumacetat durch tropfenweisen Zusatz einer 4-proz. Lösung von 4-Oxy-benzthiazol in Methanol im Überschuss Zink-oxy-benzthiazolat gefällt<sup>1)</sup>. Der krystallisierte Niederschlag lässt sich gut durch Filtration gewinnen. Nach dem Waschen mit 10 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser wurden die Krystalle in warmer 10-proz. Salzsäure gelöst und in der Lösung 4-Oxy-benzthiazol wie angegeben bromometrisch bestimmt. Es wurden drei Ansätze I—III in dieser Weise analysiert und folgende Ergebnisse erhalten.

| mg Zn <sup>·</sup> | Verbrauchte<br>cm <sup>3</sup><br>0,1-n. KBrO <sub>3</sub> | Gefunden<br>mg Zn <sup>..</sup> | % der<br>Theorie |
|--------------------|--|---------------------------------|------------------|
| Ansatz I 17,42     | 21,30  | 17,39                           | 99,8             |
| „ II 17,42         | 21,14  | 17,28                           | 99,2             |
| „ III 17,42        | 21,15  | 17,29                           | 99,2             |

### Quantitative Bestimmung von Ni<sup>..</sup>.

Eine entsprechende quantitative Analyse wurde mit einer Nickelsulfatlösung durchgeführt, wobei folgendes Ergebnis erzielt wurde:

15,33 mg Ni<sup>..</sup> verbrauchten 20,94 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KBrO<sub>3</sub> entsprechend  
15,38 mg Ni<sup>..</sup> gefunden, oder 100,3% der Theorie.

### Quantitative Bestimmung von Cu<sup>..</sup>.

Die Bestimmung wurde mit einer Kupfersulfatlösung durchgeführt. Die Fällung erfolgte in gleicher Weise wie bereits angegeben. Der gelbgrüne Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und kam nach dem Trocknen bei 110—120° zur Wägung.

15,24 mg Cu<sup>..</sup> gaben 88,1 mg Cu(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ONS)<sub>2</sub> entsprechend  
15,27 mg Cu<sup>..</sup> oder 100,2% der Theorie.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

<sup>1)</sup> Ein Teil des eingeführten Methanols wird im Vakuum bei Zimmertemperatur entfernt.