

189. Zur Kenntnis der Eigenschaften isosterer und strukturähnlicher Verbindungen. IX¹⁾.

Vergleichende Untersuchungen mit 4-Oxy-benzthiazol

von H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser.

(2. XI. 38.)

In Fortführung früherer Untersuchungen²⁾ 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) hergestellt³⁾.



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
pH einer $2,6 \times 10^{-3}$ -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.

¹⁾ VIII. Mitteilung. Helv. 21, 1013 (1938).

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

³⁾ 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 geben¹⁾. 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 cm³ Wasser gegenüber einer Löslichkeit von 1,17 mg in 100 cm³ Wasser für Aluminium-oxy-chinolat²⁾.

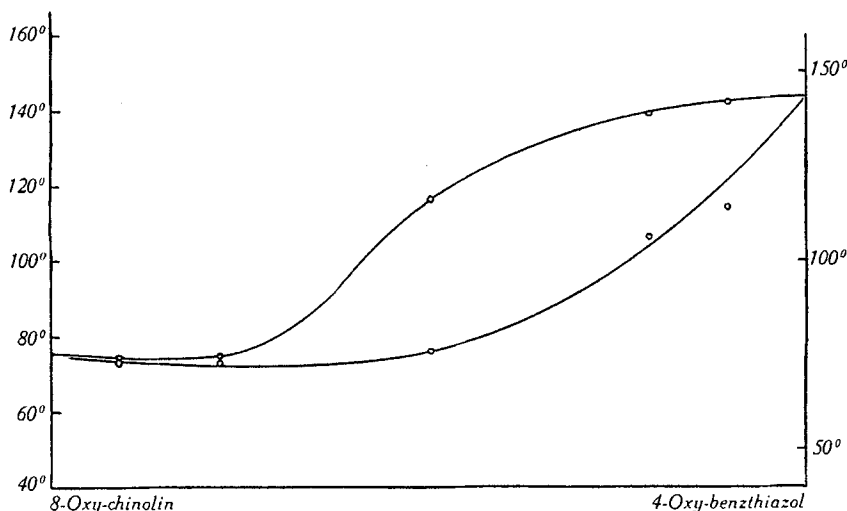


Fig. 1.

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°.

¹⁾ 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.

²⁾ 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 werden¹⁾, lassen sich mit 4-Oxy-benzthiazol nicht erhalten. Hingegen gibt 4-Oxy-5,7-dibrom-benzthiazol in Aceton gelöst mit Fe⁺⁺⁺ eine grünschwarze Färbung, wie sie mit gleicher Empfindlichkeit (0,05 γ) vom Dibrom-oxychinolin beschrieben ist²⁾.

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. Na₂S₂O₃-Lösung ermittelt und in Abzug gebracht.

53,2; 6,94 mg 4-Oxy-benzthiazol verbrauchen 14,09; 1,79 cm³ 0,1-n. KBrO₃-Lösung; berechnet 14,07; 1,83 cm³ 0,1-n. KBrO₃.

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 cm³ N₂ (22°, 731 mm; 19°, 736 mm)

C₇H₃ONBr₂ 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°

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

²⁾ *R. Berg*, loc. cit. S. 85.

Quantitative Bestimmung von Zn^{..}.

Aus 20 cm³ einer Zinksulfatlösung mit 17,42 mg Zn^{..} 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 gefällt¹⁾. Der krystallisierte Niederschlag lässt sich gut durch Filtration gewinnen. Nach dem Waschen mit 10 cm³ 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 [·]	Verbrauchte cm ³ 0,1-n. KBrO ₃	Gefunden mg Zn ^{..}	% der 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^{..}.

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

15,33 mg Ni^{..} verbrauchten 20,94 cm³ 0,1-n. KBrO₃ entsprechend
15,38 mg Ni^{..} gefunden, oder 100,3% der Theorie.

Quantitative Bestimmung von Cu^{..}.

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^{..} gaben 88,1 mg Cu(C₇H₄ONS)₂ entsprechend
15,27 mg Cu^{..} oder 100,2% der Theorie.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ Ein Teil des eingeführten Methanols wird im Vakuum bei Zimmertemperatur entfernt.