

Über Silber- und Quecksilbersalze des Amidobenzothiazols

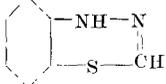
Von

Fritz Feigl und Arnold Deutsch

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1923)

Gelegentlich von Versuchen, die Fähigkeit organischer Verbindungen mit NH-Gruppen zur Bildung von Silbersalzen analytisch auszuwerten, wurde auch das Verhalten der Verbindung $C_7H_6N_2S$ überprüft; dieselbe wurde erstmalig von E. Fischer und C. D. Besthorn¹ durch Erhitzen von Phenylthiosemikarbazid mit 20%iger Salzsäure unter Druck dargestellt. E. Harries und E. Löwenstein² haben ihr als Phenyl-

thiosemikarbazid die Strukturformel  (I)

zugewiesen; später hat A. H u g e r s h o f f³ durch Einwirkung von Brom auf Phenylthioharnstoff in Chloroform eine Verbindung gewonnen, die sich nach Analyse, Schmelzpunkt und Verhalten als identisch mit der vorgenannten Verbindung erwies und die er nach der Darstellung als Amidobenzothiazol



bezeichnet hat.

Da in zahlreichen organischen Verbindungen die H-Atome darin enthaltener NH-Gruppen durch Ag, häufig auch durch Hg ersetzbar sind, so ließ dies erwarten, daß auch die Zusammensetzung der Salze einen Hinweis auf die Konstitution der Verbindung $C_7H_6N_2S$ liefern müßte. Die Verbindungen I und II unterscheiden sich durch die Zahl der darin enthaltenen NH-Gruppen; sie müßten demnach gegenüber Ag und Hg wie ein- oder zweibasische Säuren fungieren.

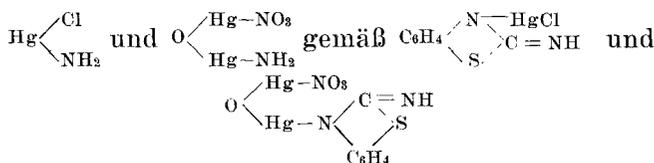
Von Fischer und Besthorn war ein weißes Ag-Salz von der Formel $AgC_7H_5N_2S$ bereits beschrieben worden. Wir konnten außer dieser Verbindung noch die gelben Salze $Ag_2C_7H_4N_2S$ und $HgC_7H_4N_2S$ darstellen, die mit der Formulierung von $C_7H_6N_2S$ als Amidobenzothiazol gemäß II in Einklang stehen. Durch Umsetzung von Hg-Salzen mit Amidobenzothiazol konnten ferner noch die Salze $HgCl_2 \cdot C_7H_6N_2S$ (I), $HgClC_7H_5N_2S$ (II) und $Hg_2O(NO_3)C_7H_5N_2S$ (III) isoliert werden. Die beiden letzt-

¹ Ann. 212, 326 (1882).

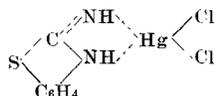
² Ber. 27, 852 (1894).

³ Ber. 36, 3121 (1903).

genannten Verbindungen dürfen wohl analog den Verbindungen



zu formulieren sein⁴); es verhält sich demnach das Amidobenzothiazol wie NH_3 . Die Additionsverbindung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ kann als Vorverbindung zu II aufgefaßt werden; sie entsteht in alkoholischer Lösung durch Vereinigung der Komponenten (analog wie die Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$) und geht durch Waschen mit Wasser teilweise, durch Erhitzen mit Wasser vollständig in II über. Der Additionsverbindung kann als Anlagerungsverbindung die Koordinationsformel



zugewiesen werden.

Das Amidobenzothiazol erweist sich nach den vorstehend genannten Salzen als eine amphotere Verbindung; ihr basischer Charakter kommt noch in einem Perjodid zur Geltung, das nach der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$ besitzt.

Außer mit Ag- und Hg-Salzen liefert das Amidobenzothiazol mit keinerlei Metallsalzen unlösliche Niederschläge; das Thiazol läßt sich zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Silber verwenden, da das Ag-Salz in Wasser weitgehend unlöslich ist. 0.00004 g Ag in 2 cm³ lassen sich noch durch Niederschlagsbildung erkennen⁵.

Experimenteller Teil.

Amidobenzothiazol wurde nach E. Fischer und Besthorn⁶ durch Erhitzen von Phenylthiosemikarbazid und HCl im Bombenrohr hergestellt.

1. $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$.

Neutrale AgNO_3 -Lösung wird mit einer Lösung von Amidobenzothiazol als weißer, kristallinischer Niederschlag ge-

⁴ Auch eine Formulierung von II und III gemäß $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH} \\ \text{S} \end{cases} \text{C}=\text{N}-\text{HgCl}$

und $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH} \\ \text{S} \end{cases} \text{C}=\text{N}-\text{Hg} \begin{cases} \text{O} \\ \text{NO}_2-\text{Hg} \end{cases}$ könnte in Betracht gezogen werden.

⁵ Eine Niederschlagsbildung von Hg-Salzen des Amidobenzothiazols läßt sich durch Fällung bei Gegenwart von Sulfosalizylsäure verhindern; unter diesen Bedingungen fällt Ag quantitativ als Additionsverbindung von 4 Mol $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ und Ag-Sulfosalizylat aus. Angaben über quantitative Ag-Bestimmungen mittels Amidobenzothiazols enthält die Dissertation H. Deutsch, Wien 1923.

⁶ L. cit.

fällt. Zusatz einiger Kubikzentimeter KOH oder Na-Acetat vervollständigen die Fällung. Trocknen im Vakuum.

0·0469 g Substanz gaben 0·0261 g AgCl.

$\text{AgC}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$. Ber.: 41·97 % Ag.

Gef.: 41·88 % Ag.

Die Verbindung ist löslich in Säuren und Ammoniak.

II. $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$.

Neutrales AgNO_3 wird mit einer wässrigen Lösung von Amidobenzothiazol gefällt, der gebildete weiße Niederschlag in starkem NH_3 gelöst und am Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbt sich allmählich gelb und scheidet einen gelben Niederschlag ab, der sich in viel Ammonsalzen sowie in verdünnten Mineralsäuren löst.

0·0666 g Substanz gaben 0·0526 g AgCl.

$\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$. Ber.: 59·29 % Ag.

Gef.: 59·44 % Ag.

III. $\text{HgC}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$.

Eine wässrige Lösung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wird mit einem großen Überschuß von Amidobenzothiazol bei Gegenwart von Na-Acetat gefällt und eine Stunde am Wasserbad erhitzt. Der zunächst weiße Niederschlag wird tiefgelb mit einem Stich ins Grüne.

0·0696 g Substanz gaben 0·0465 g HgS.

$\text{HgC}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$. Ber.: 57·53 % Hg.

Gef.: 57·59 % Hg.

IV. $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$.

Eine alkoholische Lösung von HgCl_2 wurde mit alkoholischem Amidobenzothiazol versetzt, wobei sofort ein weißer flockiger Niederschlag entsteht, der mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde; die in verdünnten Säuren lösliche Verbindung wird beim Waschen gelbstichig, beim Kochen mit Wasser reingelb.

0·1284 g Substanz gaben 0·0706 g HgS.

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$. Ber.: 47·57 % Hg.

Gef.: 47·38 % Hg.

V. $\text{HgClC}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$.

Eine wässrige HgCl_2 -Lösung wird unter Natrium-Acetat-zusatz mit wässrigem Amidobenzothiazol versetzt und am Wasserbade erwärmt; der anfänglich weiße Niederschlag wird gelb.

0·1037 g Substanz gaben 0·0621 g HgS.

$\text{HgClC}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$. Ber.: 52·07 % Hg.

Gef.: 51·60 % Hg.

VI. $\text{Hg}_2\text{O}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$.

Eine wässrige Lösung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wird mit einer unzureichenden Menge Amidobenzothiazol bei Gegenwart von Na-Acetat gefällt und eine Stunde am Wasserbad erwärmt.

0·0529 g Substanz gaben 0·0379 g HgS .

$\text{Hg}_2\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$. Ber.: 63·85% Hg.

Gef.: 61·70% Hg.

In anderen Produkten wurden Hg-Gehalte von 61·41 und 61·07% Hg gefunden; die zu niederen Hg-Werte rühren offenbar davon her, daß bei der Darstellung die Bildung von $\text{HgC}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$ (Hg = 57·53%) nicht ganz verhindert werden kann.

VII. $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\cdot\text{HJ}\cdot\text{J}_2$.

Eine Lösung von Amidobenzothiazol wurde mit HCl angesäuert und mit einer Jodjodkalilösung versetzt; es fällt ein grauschwarzer kristallinischer Niederschlag aus, der mit kaltem Wasser gewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt wurde; zur Bestimmung des Jods wurde die zwei und drei Tage im Vakuum getrocknete Substanz in überschüssige 0·1 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung eingetragen und das unverbrauchte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit 0·1 n. J zurücktitriert.

0·1224 g Substanz gaben 0·05419 g J.

0·1143 g „ „ 0·04796 „ J.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S}\cdot\text{J}_2$. Ber.: 47·72% J.

Gef.: 44·18% J.

Gef.: 41·97% J.