

# Über einige neue Thiazolderivate<sup>1</sup>

Von

Eugen Riesz und Richard Hübsch

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Der Thiazolring kommt bekanntlich in einigen Farbstoffgruppen vor. Diesbezüglich sei auf das gelbe Primulin, auf die von Dehydrothiolutidin und Primulin sich ableitenden Azofarbstoffe sowie auf die basischen Thiazolfarbstoffe<sup>2</sup> (z. B. das Thioflavin), einschließlich der Thiocyanine<sup>3</sup> und der zur Thiazolgruppe zählenden Polymethinfarbstoffe<sup>4</sup> hingewiesen. Auch bei den gelben Schwefelfarbstoffen wird angenommen, daß Thiazolringe die Bausteine derselben bilden.

Im Hinblick auf letzteren Umstand wurde bereits vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium das Disulfid eines Mercaptophenylbenzthiazols bereitet, in welchem der Mercaptoest auf Grund der damaligen Versuchsergebnisse im Phenylenring sich befinden dürfte<sup>5</sup>. In vorliegender Arbeit konnte ein Mercaptoderivat des Phenylbenzthiazols hergestellt und untersucht werden, in welchem die Mercapto-Gruppe in den Phenylrest eingetreten ist. Ferner konnten Verbindungen bereitet werden, die neben dem Thiazolring noch die indogenide Gruppierung aufweisen, und auch die basischen Thiazolfarbstoffe durch weitere Vertreter bereichert werden.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche nach allen drei angedeuteten Richtungen erwies sich Dehydrothiolutidin (I) am geeignetsten. Zunächst wurde dasselbe durch Diazotieren und

<sup>1</sup> Vorliegende Untersuchung hängt mit den vom Unterzeichneten gemeinsam mit einem der beiden Autoren ausgeführten Untersuchungen über Schwefelfarbstoffe [Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 213; 50, 1928, S. 251; 53 und 54, 1929, S. 90, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 213; 137, 1928, S. 727; 138, 1929] zusammen und wurde zum Teil durch die seinerzeitige Zuweisung aus der Van't-Hoff-Stiftung ermöglicht, für deren Bewilligung auch an dieser Stelle gedankt werden soll. J. Pollak.

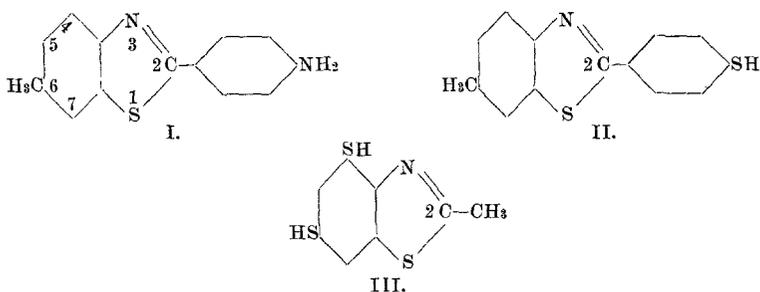
<sup>2</sup> Vgl. M. T. Bogert u. R. W. Allen, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, S. 1315; M. T. Bogert u. J. A. Updike, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, S. 1373 (Chem. Centr. 1927, II, S. 429), M. T. Bogert u. L. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1927, S. 3135; Chem. Centr. 1928, I, S. 811; H. Hauser, Helv. Chim. Acta 11, 1927, S. 198; Chem. Centr. 1928, I, S. 1419.

<sup>3</sup> A. W. Hoffmann, Ber. D. ch. G. 20, 1837, S. 2262; Mills, Journ. Chem. Soc. London 121, 1921, S. 455; Mills u. Braunholz, Journ. Chem. Soc. London 123, 1923, S. 153 u. 2084; W. König, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 685; W. König u. Meier, J. prakt. Chem. 109, 1925, S. 324.

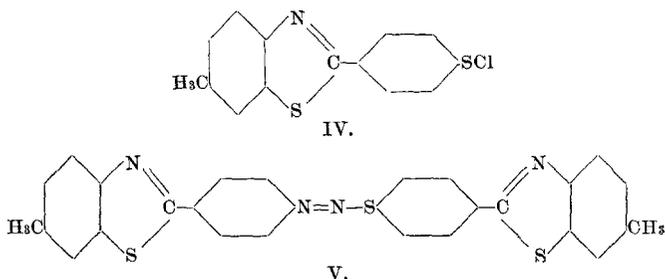
<sup>4</sup> W. König, D. R. P. 410.487, Chem. Centr. 1925, I, S. 2729; W. König, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 2065; R. Schuloff, R. Pollak u. E. Riesz, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 2538.

<sup>5</sup> Die ergänzten Ergebnisse dieser von L. Bernfeld zuerst angestellten Versuche sollen in anderem Zusammenhange veröffentlicht werden. J. Pollak.

nachheriges Behandeln mit Kaliumxanthogenat in die Mercaptoverbindung (II) übergeführt, die schon beim Stehen an der Luft oder durch Einwirkung von geeigneten Oxydationsmitteln in das zugehörige unlösliche Disulfid übergang, welches mit Schwefelnatrium wieder in das alkalilösliche Mercaptan rückverwandelt werden konnte. Bei Behandlung von Baumwolle mit einer mittels Schwefelnatriums bereiteten Mercaptanlösung und nachherigem Oxydieren an der Luft nahm die Faser einen schwach gelben Ton an. Die tiefer gelben Schwefelfarbstoffnuancen sind offenbar erst für höhermolekulare Mercaptothiazolverbindungen charakteristisch. Daß das Disulfid einer im hiesigen Laboratorium schon früher dargestellten<sup>6</sup> Mercaptothiazolverbindung (III) fast ganz ungefärbt war, dürfte offenbar darauf zurückzuführen sein, daß



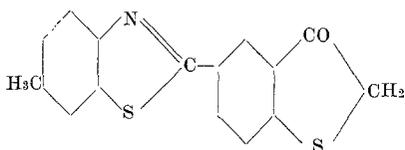
der Thiazolkern in Stellung 2 nur durch einen Alkyl- und nicht durch einen Arylrest substituiert war. Zur Charakterisierung des in vorliegender Arbeit erhaltenen Mercaptothiazols wurde sein Azetyl-, Benzoyl-, Methyl- und Chloressigsäurederivat hergestellt. Durch Chlorieren der Mercaptoverbindung bzw. des Disulfides in Chloroformlösung entstand das Schwefelchlorid (IV), welches in ein Anilid übergeführt wurde, das Oxydationsmitteln gegenüber resistent war. Diazotiertes Dehydrothiolutidin gab, mit dem Mercaptan gekuppelt, einen dem Chloramingelb analogen gelben Thiodiazofarbstoff (V), der, auf der Baumwollfaser entwickelt, dieselbe in schönen gelben Tönen anfärbte.



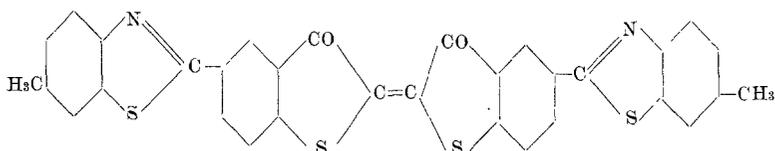
Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf das Chloressig-

<sup>6</sup> J. Pollak, E. Riesz, Z. Kahane, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 218, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 218.

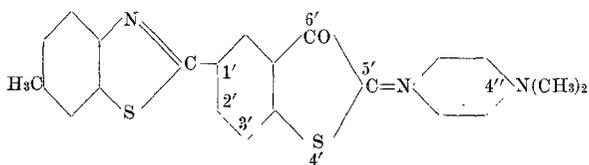
säurederivat des Mercaptothiazols bei tiefer Temperatur entstand das Oxythionaphthenderivat (VI), während bei höherer Temperatur ein Thioindigoderivat (offenbar VII) erhalten wurde. Dasselbe färbt Baumwolle aus der Küpe in violettroten Tönen an. Das Oxythionaphthenderivat (VI) wurde infolge seiner leichten Oxydierbarkeit nicht in reinem Zustande gefaßt, sondern durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin in das entsprechende Anil (VIII) übergeführt, welches als basischer Farbstoff in essigsaurer Lösung auf tannierte Baumwolle in schönen roten Tönen aufzog.



VI.

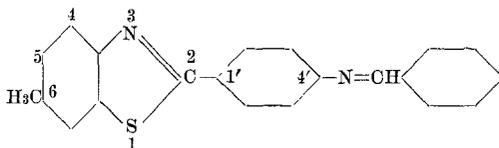


VII.

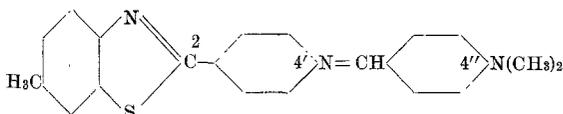


VIII.

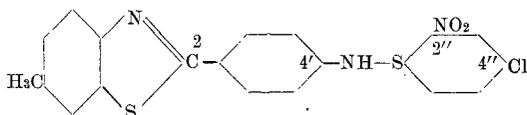
Schließlich wurde die im Dehydrothiolumidin enthaltene Aminogruppe zu Kondensationen benützt. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd bzw. Dimethylaminobenzaldehyd entstanden die beiden Benzylidenverbindungen (IX und X), von denen letztere tannierte Baumwolle in essigsaurer Lösung orange färbte. Bei Einwirkung von 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid auf Dehydrothiolumidin entstand ein braunrotes Kondensationsprodukt (XI).



IX.



X.



XI.

### Versuchsteil.

Dehydrothiolumidin vom F.P. 190—191° (gereinigt durch Umlösen mit Säure und Lauge) wurde in der dreifachen molaren Menge konzentrierter Salzsäure gelöst, hierauf mit Wasser verdünnt, mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit bei 0° diazotiert und die Diazolösung mit einer sodaalkalischen Xanthogenatlösung unter gelindem Erwärmen, gutem Rühren und Zugabe von etwas Kupferbronze vereinigt (Stickstoffentwicklung). Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Salzsäure kongosauer gemacht, worauf sich eine braune, ölige Substanz, der entsprechende Xanthogensäureester, abschied. Derselbe wurde durch Dekantieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und durch Kochen mit alkoholischer Lauge zum Kaliumsalz des Mercaptans verseift. Wurde die nach Verdampfen des Alkohols verbleibende alkalische Lösung in Salzsäure gegossen, so schied sich das Mercaptan als gelber Niederschlag ab, der, aus Petroläther umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt von 167° zeigte.

Die Analysen der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel  $C_{14}H_{11}NS_2$  eines 2 - (4'-Mercaptophenyl) - 6-methyl-benzthiazols (II) berechneten übereinstimmen.

4·840 mg Substanz:	11·605 mg CO <sub>2</sub> ,	1·865 mg H <sub>2</sub> O
0·1326 g	0·3169 g CO <sub>2</sub> ,	0·0491 g H <sub>2</sub> O
4·686 mg	0·231 cm <sup>3</sup> N (18°, 739 mm)	
0·1088 g	0·1989 g BaSO <sub>4</sub> .	

Ber. für  $C_{14}H_{11}NS_2$ : C 65·31; H 4·31; N 5·45; S 24·93%.

Gef.: C 65·39, 65·18; H 4·31, 4·14; N 5·62; S 25·11%.

Das Mercaptan ist leicht oxydabel, geht schon beim Stehen an der Luft in das Disulfid über, welches am besten beim Behandeln einer alkoholischen Mercaptanlösung mit Wasserstoff-superoxydlösung als gelber Niederschlag erhalten wird. Bei der Reduktion mit Natriumsulfid entstand eine Lösung, die Baumwolle bei nachträglicher Oxydation an der Luft schwachgelb anfärbte.

1.5 g Mercaptan wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid eine Stunde am Wasserbade erhitzt, das Reaktionsgemisch hierauf in Wasser gegossen und bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids stehen gelassen. Die abgeschiedene Kristallmasse wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, worauf der konstante Schmelzpunkt bei 198° lag. Die Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz getrockneten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel  $C_{16}H_{13}ONS_2$  eines 2-(4'-Azetylmerycaptophenyl)-6-methylbenzthiazols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5.001 mg Substanz: 11.768 mg  $CO_2$ , 1.888 mg  $H_2O$   
 5.122 mg " 12.033 mg  $CO_2$ , 1.858 mg  $H_2O$   
 0.2704 g " 11.4  $cm^3$  N (18°, 739 mm)  
 0.1141 g " 0.1799 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_{16}H_{13}ONS_2$ : C 64.16; H 4.38; N 4.68; S 21.43%.  
 Gef.: C 64.18, 64.07; H 4.23, 4.06; N 4.81; S 21.65%.

1.5 g Mercaptan wurden in 20  $cm^3$  2 n. Kalilauge gelöst, mit 4 g Benzoylchlorid versetzt und bis zur Zersetzung des überschüssigen Benzoylchlorides geschüttelt. Das ausgeschiedene Benzoylderivat wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Der konstante Schmelzpunkt lag bei 253°. Die Analysen der über Phosphorpenoxyd im Vakuum zur Konstanz getrockneten Verbindung ergaben Werte, die mit den für die Formel  $C_{21}H_{15}ONS_2$  eines 2-(4'-Benzoylmerycaptophenyl)-6-methylbenzthiazols berechneten gut übereinstimmten.

4.817 mg Substanz: 12.311 mg  $CO_2$ , 1.803 mg  $H_2O$   
 4.736 mg " 12.096 mg  $CO_2$ , 1.699 mg  $H_2O$   
 5.425 mg " 0.189  $cm^3$  N (21°, 751 mm)  
 0.1109 g " 0.1454 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_{21}H_{15}ONS_2$ : C 69.75; H 4.18; N 3.88; S 17.75%.  
 Gef.: C 69.70, 69.63; H 4.19, 4.01; N 4.00; S 18.01%.

1.5 g Mercaptan wurden in 30  $cm^3$  10%iger Kalilauge gelöst, allmählich mit 4 g Dimethylsulfat versetzt und bis zur Zersetzung des überschüssigen Dimethylsulfates geschüttelt. Als Reaktionsprodukt schied sich eine hellgelbe Masse ab, die, filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt bei 186° zeigte. Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel  $C_{15}H_{13}NS_2$  eines 2-(4'-Methylmerycaptophenyl)-6-methylbenzthiazols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

7.016 mg Substanz: 12.056 mg  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_{15}H_{13}NS_2$ : S 23.65%.  
 Gef.: S 23.60%.

Die Lösung von 5 g Mercaptan in der berechneten Menge Ätznatron wurde mit einer durch Soda neutralisierten, möglichst konzentrierten Lösung von 4.4 g Monochloressigsäure versetzt, unter Rückflußkühlung 1½ Stunden am Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei ein reichlicher, gelber Niederschlag ausfiel, welcher in Alkohol löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich war und nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol hellgelbe Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 233° lieferte. Die Analysen der über Schwefelsäure im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit

den für die Formel  $C_{16}H_{13}O_2NS_2$  eines 2-(4'-Carboxymethylmercaptophenyl)-6-methyl-benzthiazols berechneten übereinstimmten.

5·063 mg	Substanz:	11·273 mg	$CO_2$ ,	1·987 mg	$H_2O$
5·012 mg	„	11·163 mg	$CO_2$ ,	1·884 mg	$H_2O$
0·1479 g	„	6·00 $cm^3$	N (17°, 735 mm)		
0·0941 g	„	0·1382 g	$BaSO_4$ .		

Ber. für  $C_{16}H_{13}O_2NS_2$ : C 60·90; H 4·16; N 4·44; S 20·35%.  
Gef.: C 60·72, 60·75; H 4·39, 4·20; N 4·62; S 20·17%.

In eine chloroformische Suspension des Mercaptans bzw. Disulfids wurde 4 Stunden lang Chlor eingeleitet, wobei allmählich nahezu alles in Lösung ging. Die vom Ungelösten abfiltrierte Chloroformlösung wurde im Vakuum eingedampft; der in Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol schwer lösliche Rückstand wurde aus Eisessig umkristallisiert, worauf der konstante Schmelzpunkt bei 162° lag. Bei den Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium getrockneten Substanz wurden Werte erhalten, die mit den für die Formel  $C_{14}H_{10}NS_2Cl$  eines 2-(Phenyl-4'-schwefelchlorid)-6-methylbenzthiazols (IV) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·896 mg	Substanz:	10·332 mg	$CO_2$ ,	1·589 mg	$H_2O$
0·1032 g	„	0·2175 g	$CO_2$ ,	0·0342 g	$H_2O$
0·1721 g	„	7·45 $cm^3$	N (17°, 735 mm)		
0·1206 g	„	0·1910 g	$BaSO_4$ ,	0·0588 g	$AgCl$ .

Ber. für  $C_{14}H_{10}NS_2Cl$ : C 57·59; H 3·46; N 4·80; S 21·99; Cl 12·16%.  
Gef.: C 57·55, 57·48; H 3·63, 3·71; N 4·93; S 21·75; Cl 12·06%.

Wurde eine ätherische Lösung des Schwefelchlorides mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin versetzt und eine Stunde lang am Wasserbade erhitzt, so fiel Anilinchlorhydrat aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der verbleibende Rückstand mit verdünnter Salzsäure digeriert und das hierbei abgeschiedene wasserunlösliche Anilid aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die auf diese Weise erhaltenen gelben Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 278° waren gegenüber der Einwirkung von Oxydationsmitteln resistent. Die Analysen der im Vakuum über Phosphor-pentoxyd zur Konstanz getrockneten Substanz lieferten Werte, die mit den für die Formel  $C_{20}H_{16}N_2S_2$  eines 2-(Phenyl-4'-schwefelanilid)-6-methyl-benzthiazols berechneten übereinstimmten.

0·1164 g	Substanz:	0·2938 g	$CO_2$ ,	0·0482 g	$H_2O$
0·1070 g	„	0·2698 g	$CO_2$ ,	0·0455 g	$H_2O$
0·1447 g	„	10·30 $cm^3$	N (17°, 735 mm)		
5·417 mg	„	0·386 $cm^3$	N (17°, 736 mm)		
0·1309 g	„	0·1751 g	$BaSO_4$ .		

Ber. für  $C_{20}H_{16}N_2S_2$ : C 68·91; H 4·63; N 8·04; S 18·42%.  
Gef.: C 68·84, 68·77; H 4·63, 4·76; N 8·10, 8·12; S 18·37%.

Wurde Dehydrothiotoluidin, wie früher angegeben, diazotiert und die Diazolösung in eine alkalische Lösung des 2-(4'-Mercaptophenyl)-6-methylbenzthiazols fließen gelassen, so entstand ein gelber Farbstoff, dem die Formel V zukommen dürfte. Dieser zog, auf der Baumwollfaser entwickelt, in schönen gelben Tönen auf.

Zur Herstellung eines Thioindigos (VII) wurde das Chlor-

essigsäurederivat des Mercaptans unter Eiskühlung in die fünffache Menge Chlorsulfonsäure eingetragen und eine halbe Stunde auf 90° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann vorsichtig auf Eis gegossen, der abgeschiedene, rotviolette Niederschlag abfiltriert, mit verdünntem Alkali, Wasser und Alkohol nachgewaschen und durch wiederholtes Verküpen und Ausfällen gereinigt. Der Farbstoff zieht aus der beim Behandeln mit Natriumhydrosulfit und Lauge entstehenden gelben Küpe auf Baumwollfaser in rotvioletten Tönen auf.

Um das Oxythionaphthenderivat (VI) zu gewinnen, wurden 2 g Chloressigsäurederivat in 10 g Chlorsulfonsäure bei —10° eingetragen, das Reaktionsprodukt vorsichtig auf Eis gegossen, alkalisch gemacht, filtriert und das Filtrat nach dem Ansäuern ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb das Oxythionaphthen, dessen Reinigung infolge seiner leichten Oxydierbarkeit große Schwierigkeiten bereitete, und welches daher durch Überführung in sein Anil charakterisiert wurde<sup>7</sup>.

Zu einer aus 4 g des Chloressigsäurederivates erhaltenen alkalischen Oxythionaphthenlösung wurde unter Rühren bei 45° 2 g Nitrosodimethylanilin in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol zufließen gelassen. Es schieden sich braune Flecken ab, die sich allmählich in ein dunkelviolettes Pulver umwandelten. Dasselbe wurde von beigemengtem Thioindigo, entstanden durch die leichte Oxydationsfähigkeit des Oxythionaphthens, durch Umkristallisieren aus Alkohol befreit. Es wurden hiebei rötlichgelbe Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt über 300° lag. Die Analysen der über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>S<sub>2</sub> eines 2-[6'-Oxythionaphthen-5'-(4'-dimethylamino)anil]-6-methylbenzthiazol (VIII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·932 mg Substanz:	12·174 mg CO <sub>2</sub> ,	2·097 mg H <sub>2</sub> O
0·1459 g	0·3607 g CO <sub>2</sub> ,	0·0612 g H <sub>2</sub> O
0·1107 g	9·65 cm <sup>3</sup> N (18°, 739 mm)	
5·163 mg	0·446 cm <sup>3</sup> N (17°, 736 mm)	
0·1524 g	0·1683 g BaSO <sub>4</sub> .	

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: C 67·08; H 4·46; N 9·79; S 14·94%.

Ge.f.: C 67·32, 67·42; H 4·76, 4·69; N 9·94, 9·85; S 15·17%.

In essigsaurer Lösung färbte die Verbindung tannierte Baumwolle rot an.

Molare Mengen von Dehydrothiotoluidin und Benzaldehyd wurden in Anlehnung an die Methode von A. Hantzsch<sup>8</sup> im Ölbad 2 Stunden auf 90° erhitzt. Es entstand eine braune Schmelze, die beim Erkalten erstarrte und, aus Alkohol umkristallisiert, eine Verbindung von konstantem Schmelzpunkt 158° lieferte. Die Analysen der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz lieferten Werte, die mit

<sup>7</sup> Vgl. R. Pummerer, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 1370.

<sup>8</sup> Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 822.

den für die Formel  $C_{21}H_{16}N_2$  eines 2-(4'-Benzalamidophenyl)-6-methylbenzthiazols (IX) berechneten gut übereinstimmten.

0·1197 g	Substanz:	0·3363 g	CO <sub>2</sub> ,	0·0545 g	H <sub>2</sub> O
0·08 g	„	0·2245 g	CO <sub>2</sub> ,	0·0370 g	H <sub>2</sub> O
5·376 mg	„	0·392 cm <sup>3</sup>	N (20°, 761 mm)		
0·1003 g	„	0·0718 g	BaSO <sub>4</sub> .		

Ber. für  $C_{21}H_{16}N_2$ : S: C 76·78; H 4·91; N 8·54; S 9·77%.

Gef.: C 76·63, 76·54; H 5·10, 5·18; N 8·51; S 9·83%.

Wurde eine alkoholische Lösung von 5 g Dehydrothiitoluidin mit einer alkoholischen Lösung von 2 g Dimethylaminobenzaldehyd in Alkohol 4 Stunden am Wasserbad erhitzt, so schied sich eine in der Hitze rot, in der Kälte gelb gefärbte Verbindung ab. In Säuren löste sie sich mit roter Farbe und war aus dieser Lösung mit Wasser fällbar, in Benzol, Chloroform, Azeton war sie leicht, in Benzin, Äther, Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, schmolz das Produkt konstant bei 218°. Die Analysen der über Schwefelsäure im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel  $C_{23}H_{21}N_3S$  eines 2-(4'-Dimethylamidobenzal-4'-amidophenyl)-6-methylbenzthiazols (X) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1173 g	Substanz:	0·3191 g	CO <sub>2</sub> ,	0·0604 g	H <sub>2</sub> O
0·1067 g	„	0·2904 g	CO <sub>2</sub> ,	0·0557 g	H <sub>2</sub> O
4·837 mg	„	13·17 mg	CO <sub>2</sub> ,	2·412 g	H <sub>2</sub> O
0·0974 g	„	9·7 cm <sup>3</sup>	N (17°, 739 mm)		
0·1894 g	„	0·1222 g	BaSO <sub>4</sub> .		

Ber. für  $C_{23}H_{21}N_3S$ : C 74·34; H 5·70; N 11·32; S 8·64%.

Gef.: C 74·19, 74·23, 74·26; H 5·76, 5·84, 5·58; N 11·36; S 8·86%.

Der Farbstoff färbte in essigsaurer Lösung auf tannierte Baumwolle orange.

Eine ätherische Lösung von einem Mol 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurde mit einer ätherischen Lösung von 2 Mol Dehydrothiitoluidin eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt, dann vom salzsauren Dehydrothiitoluidin filtriert. Die Lösung wurde hierauf im Vakuum so lange eingeengt, bis ein Niederschlag ausfiel, der, aus Eisessig umkristallisiert, rötlichgelbe Nadeln von F. P. ca. 300° lieferte. Die Analysen der über Phosphorperoxyd im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel  $C_{20}H_{14}O_2N_3S_2Cl$  eines 2-(4'-Chlor-2'-nitrophenylschwefel)-4'-amidophenyl-6-methylbenzthiazols (XI) berechneten gut übereinstimmten.

0·0947 g	Substanz:	0·1944 g	CO <sub>2</sub> ,	0·0274 g	H <sub>2</sub> O
0·1398 g	„	0·2872 g	CO <sub>2</sub> ,	0·0395 g	H <sub>2</sub> O
0·1776 g	„	15·6 cm <sup>3</sup>	N (18° 739 mm)		
0·1422 g	„	0·1569 g	BaSO <sub>4</sub> ,	0·0473 g	AgCl.

Ber. für  $C_{20}H_{14}O_2N_3S_2Cl$ : C 56·11; H 3·30; N 9·82; S 15·00; Cl 8·29%.

Gef.: C 55·99, 56·03; H 3·24, 3·16; N 10·02; S 15·15; Cl 8·23%.