

Über das Bisbenzthiazin sowie über einige Regelmäßigkeiten bei der Bildung von Thiazolen und Thiazinen

Von

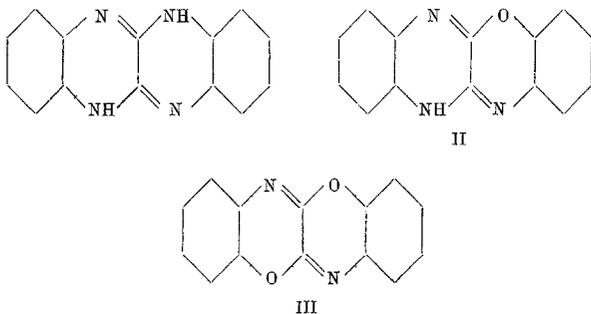
GEORG WALTER gemeinsam mit RICHARD HÜBSCH
und HANS POLLAK

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1933)

Nach O. HINSBERG und J. POLLAK¹ liefert das bei der Einwirkung von einer Molekel Oxalsäure auf eine Molekel *o*-Phenyldiamin nach der Vorschrift von O. HINSBERG² hergestellte Dioxychinoxalin mit einer zweiten Molekel *o*-Phenyldiamin Fluoflavin (I). F. KEHRMANN³ konnte dann die Sauerstoffisologen des Fluoflavins, das Diphenazin-oxazin (II) und das Diphendioxazin (III) darstellen, je nachdem er bei der Kondensation mit Oxalsäure eine oder beide Molekeln *o*-Phenyldiamin durch *o*-Aminophenol ersetzte.

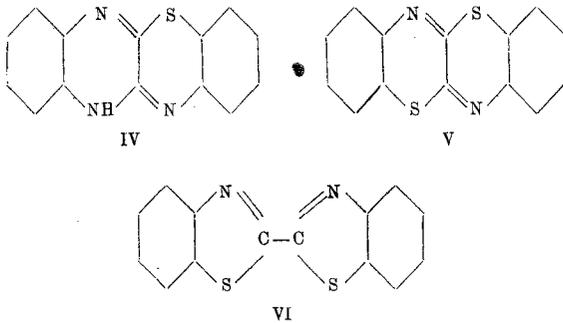


Man könnte nun erwarten, daß beim Ersatz einer bzw. beider Molekeln *o*-Phenyldiamin durch *o*-Aminothiophenol beim Schmelzen mit einer Molekel Oxalsäure in analoger Weise Verbindungen von der Formel IV und V entstünden.

¹ Ber. D. ch. G. 29, 1896, S. 784.

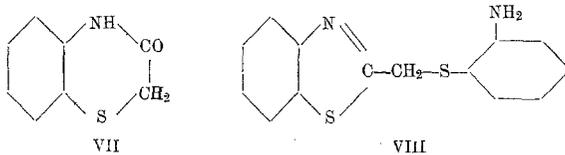
² Liebigs Ann. 237, 1887, S. 327.

³ Helv. chim. Acta 8, 1925, S. 16.



Wie schon längst bekannt ist, erhielt aber A. W. HOFMANN⁴ sowohl beim Zusammenschmelzen von Oxalsäure mit Aminothiophenol bei Anwesenheit von Phosphortrichlorid als auch beim Erhitzen von Aminothiophenol mit Oxalsäureäthylester auf 250° C nicht die Verbindung V, sondern Bisbenzthiazol (VI). Es entstanden somit auch in diesem Falle analog wie bei der Einwirkung von Monokarbonsäuren oder deren Halogeniden nicht Thiazine, sondern Thiazole.

O. UNGER⁵ konnte dann durch Einwirkung halogensubstituierter Fettsäuren auf Aminothiophenole Thiazine (VII) erhalten. Mit monohalogensubstituierten Fettsäurehalogeniden traten nach seinen Beobachtungen zwei Molekel Aminothiophenol in Reaktion, wobei jedoch ein substituierter Thiazolring (VIII) entstand.



M. T. BOGERT und A. STULL⁶ hatten bereits nach Inangriffnahme vorliegender Versuche das Zinksalz des *o*-Aminothiophenols mit Oxalylchlorid in Reaktion gebracht, wobei sie auch nur die Verbindung VI fassen konnten. A. REISSERT⁷ schließlich erhielt das isomere 3, 3'-Bis- α , β -benzisothiazolyl aus dem α , β -Benzisothiazolon mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid, bzw. aus dem dabei entstehenden 3-Chlor- α , β -benzisothiazol durch Reduktion mit Zink und Salzsäure.

⁴ Ber. D. ch. G. 12, 1879, S. 2359; 13, 1880, S. 8, 1230; 20, 1887, S. 1788.

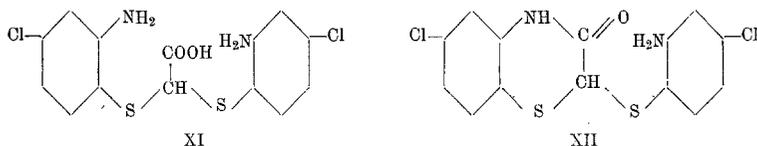
⁵ Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 607, 2389.

⁶ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 248.

⁷ Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1680.

Die besprochene Reaktion ist also in Analogie zu stellen mit einer von O. UNGER¹⁰ beobachteten, bei der er durch Einwirkenlassen von Monobromazethylbromid auf Aminothiophenol zur Verbindung (VIII) gelangte.

Da Säurehalogenide, auch wenn sie in ihrem Kohlenwasserstoffrest dreifach halogeniert waren, immer noch analog zu den Beobachtungen von O. UNGER zu Thiazolen und nicht zu Thiazinen führten, wurde der nächste Versuch mit Dibromessigsäure angestellt, die man auf das Zinksalz des 4-Chlor-2-amino-merkaptobenzol einwirken ließ, wobei zweifellos im Falle des Austrittes von Zinkbromid zunächst intermediär eine Verbindung XI entstehen muß, die dann bei Wasseraustritt nur Thiazinringe, jedoch nicht Thiazolringe liefern kann. Dem tatsächlich gefaßten Reaktionsprodukt muß folglich auf Grund der Analyse, die gezeigt hatte, daß die Reaktion unter Abspaltung von Zinkbromid und einer Molekel Wasser vor sich gegangen war, die Formel XII zugesprochen werden. Die Carbonyl- und die freie Aminogruppe wurde analog wie im Falle der Verbindung IX nachgewiesen. Die Abspaltung einer zweiten Molekel Wasser, wodurch im Falle gleichzeitiger Oxydation unter Ringschluß ein der Verbindung V isomeres Bisbenzthiazin hätte erhalten werden können, gelang auch in diesem Falle vorläufig nicht.



Es hat sich somit gezeigt, daß die in α -Stellung zweifach halogenierte Fettsäure im Gegensatz zum halogensubstituierten Fettsäurehalogenid unter Bildung eines Thiazins, u. zw. mit zwei Molekeln des Thiophenols reagierte, analog zur Bildung des Keto-dihydroparathiazins (VII) von UNGER.

Bei Abänderung der bereits von HOFMANN erfolglos durchgeführten Kondensationsversuche zwischen freiem Aminothiophenol und Hexachloräthan durch Anwendung eines Katalysators (AlCl_3) oder höherer Temperatur (Einschmelzrohr) konnte stets nur, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen HOFMANN'S, unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Endlich wurde direkt Oxalylchlorid mit freiem Aminothio-

¹⁰ l. c.

phenol in Reaktion gebracht, wobei jedoch ebenfalls die von HOFMANN dargestellte Verbindung entstand. Dieser Versuch sowie derjenige von BOGERT STULL¹¹ machten es wahrscheinlich, daß das bei der von HOFMANN durchgeführten Reaktion „katalytisch“ angewandte Phosphortrichlorid die Oxalsäure intermediär, zumindest teilweise in Oxalylchlorid überführt.

Die besprochenen Versuche haben zwar zu der ersten (IV) der zwei gesuchten Verbindungen geführt, nicht aber zu dem zweiten, der HOFMANN'SCHEN Verbindung (VI) isomeren Produkte V. Am nächsten kommt diesem die Verbindung XII.

Auf Grund dieser und in der Literatur bereits angeführter Versuche lassen sich für die Bildung von Azolen und Azinen bzw. deren Sauerstoff- und Schwefelisologen aus aromatischen Diaminen, Aminophenolen und Aminothiophenolen einerseits, Säuren und deren Halogenderivaten andererseits gewisse *Regelmäßigkeiten* ableiten. Diese wieder führen dazu, sich gewisse Vorstellungen vom Reaktionsverlauf zu machen.

I. Hat man es mit einer nicht substituierten einbasischen Säure zu tun, so verhalten sich aromatische Diamine, Aminophenole und Aminothiophenole im wesentlichen gleich, d. h. es entstehen in allen Fällen Fünferringe. Halogensubstituierte Fettsäuren führen in diesen Fällen zu Azinen bzw. Oxazinen und Thiazinen, halogensubstituierte Säurehalogenide hingegen zu Fünferringen.

II. Geht man von einbasischen zu zweibasischen Säuren über, so treten im Verhalten der Diamine und Aminophenole einerseits, der Aminomerkaptobenzole andererseits Unterschiede auf, indem die Reaktion bei den beiden zuerst genannten Körperklassen zur Bildung von Azinen, bei der letztgenannten zu der von Azolen führt. Dieser auffallende Unterschied läßt sich durch die Annahme erklären, daß die beiden Karboxylgruppen hinsichtlich ihrer Reaktion mit den beiden an den Benzolkernen befindlichen Gruppen untereinander in Konkurrenz treten. Hierbei ist das Ergebnis offenbar ein anderes, ob man es am Benzolkern nur mit basischen Gruppen (NH_2) oder einer basischen und einer schwachsauren Gruppe (NH_2 , OH) oder schließlich mit einer basischen, in Gemeinschaft mit einer stärker sauren Gruppe (NH_2 , SH) zu tun hat.

Während eine einbasische Säure auf *o*-Phenylendiamin derart einwirkt, daß die eine vorhandene Karboxylgruppe mit beiden Aminogruppen unter Austritt zweier Molekeln Wasser reagiert,

¹¹ l. c.

findet bei der Einwirkung einer zweibasischen Säure auf dieselbe Verbindung Kondensation je einer Karboxylgruppe mit je einer Aminogruppe desselben Benzolkernes statt (Dioxychinoxalin). Man gelangt somit auf diese Weise zunächst zu monomolekularen Produkten, die erst im weiteren Verlaufe zu bimolekularen Verbindungen führen können (Fluoflavin).

Analog dem Phenylendiamin verhält sich das Aminophenol. Man muß annehmen, daß die schwach saure Natur der phenolischen Hydroxylgruppe durch die gleichzeitige Anwesenheit der Aminogruppe derartig geschwächt ist, daß hier die Hydroxylgruppe der Aminogruppe analog reagiert.

Beim Aminothiophenol kommt der ausgesprochen saure Charakter der neben der Aminogruppe vorhandenen Merkaptogruppe zum Ausdruck. Läßt man Oxalsäure auf Aminothiophenol einwirken, so reagiert nämlich die zweite Karboxylgruppe nicht mit dem sauren Merkptorest des Aminothiophenols, mit dessen Aminogruppe bereits die erste Karboxylgruppe in Wechselwirkung getreten ist, sondern mit der basischen Aminogruppe am zweiten Benzolkern. Erst im weiteren Verlauf beteiligen sich dann unter Ringbildung auch die Merkaptogruppen der beiden Benzolringe an der Reaktion. In diesem Falle gelangt man demnach zwangsläufig direkt zu bimolekularen Produkten, die jedoch nicht Thiazine, sondern Thiazole darstellen.

III. Bei den Aminothiophenolen sind dementsprechend folgende Reaktionen zu beobachten:

1. Einwirkung von Säuren und Säurehalogeniden führt zu μ -substituierten Benzthiazolen.

2. Einfach und mehrfach halogenierte Säurehalogenide geben Aminophenylmerkaptothiazole (VIII bzw. IX), indem zunächst das Chlor des Säurechlorids mit einer Merkaptogruppe reagiert. A priori könnten in diesem Falle sowohl Fünfer- als auch Sechseringe erwartet werden. Die leichtere Entstehung der ersteren läßt sich vielleicht durch die Spannungstheorie erklären.

3. Einfach halogenierte Säuren führen zu Benzthiazinen, da offenbar die Halogenalkylgruppe der Säure mit dem Merkptorest und hierauf erst die Karboxylgruppe der so entstandenen substituierten Essigsäure mit der Aminogruppe des Benzolkerns unter Wasseraustritt reagiert. Noch weiter zu verfolgende Beobachtungen weisen jedoch darauf hin, daß unter bestimmten Bedingungen, durch Eintritt von zwei Resten der Monochloressigsäure, Dikarbonsäuren entstehen können.

4. Mehrfach halogenierte Säuren führen zu Aminophenylmerkaptothiazinen (XII), indem die im Alkylrest enthaltenen Halogene zunächst zweifellos mit zwei Merkaptogruppen reagieren.

Da auf den bisher besprochenen Wegen das dem HOFMANN'SCHEN Bisbenzthiazol isomere Bisbenzthiazin (Thiofluoflavin) nicht erhalten werden konnte, so wurde die Kondensation des von K. ZAHN¹² dargestellten 2, 3-Diketo-dihydro-benzo-1, 4-thiazins mit *o*-Aminothiophenol versucht, wobei eine Substanz gefaßt werden konnte, die in den analytischen Daten sowie in den meisten Eigenschaften mit dem HOFMANN'SCHEN Bisbenzthiazol übereinstimmte. Sie zeigte jedoch in konz. Schwefelsäure gelöst eine orangerote Fluoreszenz gegenüber einer gelbgrünen des Bisbenzthiazols, ferner einen auffallend starken, nicht unangenehmen charakteristischen Geruch, gegenüber einem nur ganz schwachen Geruch beim Bisbenzthiazol. Auch die Absorptionsspektren der beiden Verbindungen sowie ihre Brechungsindizes (in konzentrierter Schwefelsäure) weichen voneinander ab. Die mit dem HAITINGER'SCHEN Fluoreszenzmikroskop¹³ gemachten Beobachtungen sind vorläufig einer eindeutigen Erklärung nicht zugänglich. Aus der mangelnden Depression des Mischschmelzpunktes der beiden Substanzen kann wohl kein Schluß gezogen werden, da die eine Substanz schmilzt, während die andere einen Zersetzungspunkt zeigt. Um eventuelle weitere Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen festzustellen, wurden diese nach der von F. HUNTER¹⁴ beim Bisbenzthiazol verwendeten Methode bromiert, wobei aus der auf neuem Wege hergestellten Verbindung ein Monobromderivat, aus dem Bisbenzthiazol hingegen ein Dibromderivat statt des von HUNTER beobachteten Tetrabromproduktes entstand.

Auf Grund der zweifellos vorhandenen, wenn auch nicht sehr augenfälligen Unterschiede in den Eigenschaften des Bisbenzthiazols und der neuen Verbindung ist wohl anzunehmen, daß dieser die Formel des gesuchten Bisbenzthiazins zukommt.

Bei einer der Darstellung des vermutlichen Bisbenzthiazins analogen Kondensation des von K. ZAHN¹⁵ dargestellten 2-Dichlor-

¹² Ber. d. ch. G. 56, 1923, S. 578.

¹³ M. HAITINGER, Ein lichtstarkes Fluoreszenzmikroskop, Mikrochem. IX, 1931, S. 430—440.

¹⁴ Journ. Chem. Soc. London 127, 1923, S. 1318.

¹⁵ l. c.

3-keto-2, 3-dihydrobenzo-1, 4-thiazins mit *o*-Aminothiophenol entstand ein Reaktionsprodukt, dessen Analysenwerte noch keine eindeutige Aufklärung der Zusammensetzung zuließen.

Versuchsteil.

1. Einwirkung von Dichlorchinoxalin auf *o*-Aminothiophenol¹⁶.

Bei der Wechselwirkung des von O. HINSBERG und J. POLLAK¹⁷ dargestellten Dichlorchinoxalins mit dem Natriumsalz des *o*-Aminothiophenols bzw. mit dem Zinksalz des 4-Chlor-2-amino-merkapto-benzols konnte auch bei höherer Temperatur und in Anwesenheit eines Katalysators (Aluminiumchlorid) kein einheitliches Kondensationsprodukt gefaßt werden. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Dichlorchinoxalin mit freiem *o*-Aminothiophenol erhielt man eine rote, beim Erkalten kristallinisch erstarrende Schmelze.

Beim Ausäthern des Reaktionsgemisches zum Entfernen von etwa überschüssig vorhandenem Merkaptan trat Farbumschlag in Gelb ein. Beim Umkristallisieren aus Azeton schieden sich beim Erkalten rote Nadeln ab, die jedoch beim längeren Stehen allmählich gelb wurden. Beim Umkristallisieren aus Eisessig wurden hingegen sofort gelbe Kristalle erhalten. Die Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Azeton zeigten gelbgrüne Fluoreszenz. In konzentrierter Salzsäure löste sich der Körper mit roter Farbe; durch Wasser wurde er aus dieser Lösung als gelber Niederschlag gefällt. Der gelbe Körper konnte in den roten nur durch Behandlung mit konzentrierten Mineralsäuren (Salzsäure) umgewandelt werden.

Als bestes Lösungsmittel erwies sich Eisessig, aus dem die Substanz in gelben Nadeln kristallisierte, die nach wiederholtem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt von 270° zeigten.

Diphenazin-thiazin (IV):

| | | | |
|----------|--------------------------|-----------------------------|--|
| 4·916 mg | vakuumtrockene Substanz: | 11·980 mg CO ₂ ; | 1·560 mg H ₂ O |
| 4·836 mg | „ | „ | : 11·810 mg CO ₂ ; |
| 5·960 mg | „ | „ | : 0·862 cm ³ N ₂ (20°, 751 mm) |
| 0·1487 g | „ | „ | : 0·1370 g BaSO ₄ . |

Gef.: C 66·46, 66·60; H 3·55, 3·55; N 16·65; S 12·65%.

Ber. für C₁₄H₉N₃S: C 66·89; H 3·61; N 16·73; S 12·77%.

¹⁶ Die unter 1 bis 5 angeführten Versuche wurden von R. HÜBSCH, die unter 6 bis 11 beschriebenen von H. POLLAK ausgeführt.

¹⁷ Ber. D. ch. G. 29, 1896, S. 784.

2. Einwirkung des Trichlorazetylchlorids auf das Natriumsalz des *o*-Aminothiophenols.

10 g des nach J. J. BLANKSMA¹⁸ hergestellten Dinitrodiphenyl-disulfids wurden allmählich unter Rühren in die siedendheiße Lösung von 23 g kristallisiertem Natriumsulfid in 50 cm³ Wasser eingetragen, wobei sich das Disulfid unter starker Wärmeentwicklung mit roter Farbe löste. Nach dreistündigem Kochen (die rote Farbe der Lösung ging dabei in Gelb über) bildet sich das Natriumsalz des Aminothiophenols, das unter Luftabschluß aufbewahrt werden muß. Die Versuche, aus der alkalischen Mercaptanlösung durch Neutralisieren und Ausäthern die freie Base zu gewinnen, führten zu so schlechten Ausbeuten, daß diese Reduktionsmethode des Disulfids für die Darstellung des freien Mercaptans keine praktische Verwertung finden konnte.

25 cm³ dieser Mercaptanlösung mit 3 g Trichlorazetylchlorid (2 Mole Mercaptan und 1 Mol Trichlorazetylchlorid) gaben unter starker Erwärmung ein braunes Öl. Hierauf wird mit Wasser (zur Entfernung überschüssigen Trichlorazetylchlorids) gewaschen, wobei die Lösung alkalisch erhalten werden muß. Das in Äther und Benzol leicht, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Öl wird dann auf einen Tonteller aufgestrichen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Beim Erhitzen des hiebei verbleibenden halberstarrten Produktes im Vakuum sublimierten rötlichgelbe Nadeln, die sich trotz mehrmaligen Umkristallisierens aus Eisessig immer noch zwischen 160—170° zersetzten.

2'-Amino-phenylester der Thiazol-2-thio- karbonsäure (IX);

| | | | | | |
|----------|--------------------------|-----------|-------------------------|---------------------|------------------|
| 4·966 mg | vakuumtrockene Substanz: | 10·714 mg | CO ₂ , | 1·585 mg | H ₂ O |
| 4·676 mg | „ | „ | : 10·070 mg | CO ₂ , | 1·417 mg |
| 4·743 mg | „ | „ | : 0·400 cm ³ | N (19°, 761 mm) | |
| 0·1137 g | „ | „ | : 0·1877 g | BaSO ₄ . | |

Gef.: C 58·84, 58·74; H 3·57, 3·39; N 9·87; S 22·67%.

Ber. für C₁₄H₁₀ON₂S₂: C 58·69; H 3·52; N 9·79; S 22·41%.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol entstand ein roter Farbstoff. (Nachweis der Aminogruppe.) Behufs Nachweises der Carbonylgruppe wurde zu gleichen Teilen Phenylhydrazin und Eisessig mit dem dreifachen Volumen Wasser die Lösung von 2 g Substanz in Eisessig zugefügt und das Gemisch am Wasserbade er-

¹⁸ Rec. trav. chim. Pays-Bas, 19, 1900, S 111; vergl. TH. WOHLFAHRT, J. prakt. Chem. [2] 66, 1902, S. 551.

wärmt. Nach einer Stunde Reaktionsdauer saugte man das abgeschiedene Phenylhydrazon ab, wusch mit Wasser und kristallisierte aus Alkohol um. Der konstante Schmelzpunkt lag bei 198°.

4·801 mg vakuumtrockene Substanz: 11·225 mg CO₂, 1·740 mg H₂O.

Gef.: C 63·77, H 4·06 %.

Ber. für C₂₀H₁₆N₄S₂: C 63·78, H 4·29 %.

Versuche, durch Zusammenschmelzen mit Zinkchlorid eine Molekel Wasser abzuspalten, blieben erfolglos. Zum Nachweise des Thiazolringes wurde die Substanz mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 180° erhitzt. Die Reaktion lieferte neben Schwefelwasserstoff und Anilin noch eine nach Chinolin riechende Flüssigkeit, die vom Anilin durch Ansäuern des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure und darauffolgende Wasserdampfdistillation getrennt werden konnte. Das trübe, wässrige Destillat wurde ausgeäthert und die nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Flüssigkeit durch Bestimmung ihres Siedepunktes (238°) nach der Methode von SIWOLOBOFF als *Äthenyl-amino-phenyl-merkaptan* erkannt.

3. Einwirkung von Dibromessigsäure auf das Zinksalz des 4-Chlor-2-amino-merkaptobenzols.

Da das Zinkmerkaptid durch Variierung der bisher bekannten Versuchsbedingungen in guter Ausbeute erhalten werden konnte, möge seine Darstellung kurz beschrieben werden.

17 g nach J. J. BLANKSMA¹⁹ hergestelltes 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodi-phenyldisulfid und 250 g Eisessig wurden im Anschluß an eine Vorschrift von M. CLAASZ²⁰ unter fortwährendem Rühren erhitzt, in drei Portionen im Abstände von je einer halben Stunde mit im ganzen 50 g Zink und 300 cm³ Salzsäure (1:1) versetzt und dann unter Einhaltung einer Temperatur von 100° C gerührt, bis sich die gelbe Lösung entfärbt hatte. Hierauf wurde heiß filtriert, mit Wasser stark verdünnt und so lange mit Natriumazetat versetzt, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wurde. Das abgeschiedene Zinkmerkaptid wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und am Wasserbade getrocknet. Ausbeute: 17 g Zinkmerkaptid.

Molare Mengen von Dibromessigsäure und Zinkmerkaptid wurden am Ölbad 3 Stunden auf 150° erhitzt. Die braune Schmelze wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, durch Behandeln mit Kalilauge das freie Amin abgeschieden, filtriert und mit Wasser gründlich gewaschen. Diese in Alkohol, Benzol, Eisessig leicht, in

¹⁹ Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 1901, S. 131.

²⁰ Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 1029.

Benzin schwer lösliche und in Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlösliche Verbindung ergab nach dem Umkristallisieren aus Benzin weiße Nadeln vom konstanten Schmelzpunkte 202°.

4'-Chlor-2'-aminophenyl-2-merkapto-6-chlor-3-ketodihydro-*p*-thiazin (XII):

| | | | |
|---|--------------------------|----------------------------|--|
| 4·703 mg | vakuumtrockene Substanz: | 8·144 mg CO ₂ , | 1·332 mg H ₂ O |
| 0·1023 g | „ | „ | : 0·1768 g CO ₂ , 0·0272 g H ₂ O |
| 5·461 mg | „ | „ | : 0·392 cm ³ N ₂ (17°, 736 mm) |
| 6·123 mg | „ | „ | : 0·419 cm ³ N ₂ (18°, 752 mm) |
| 0·1937 g | „ | „ | : 0·2558 g BaSO ₄ ; 0·1539 g AgCl. |
| Gef.: C 47·23, 47·13; H 3·17, 2·98; N 8·18, 7·94; S 18·14, Cl 19·67 %. | | | |
| Ber. für C ₁₄ H ₁₀ ON ₂ S ₂ Cl ₂ : C 47·04; H 2·82; N 7·84; S 17·96; Cl 19·86 %. | | | |

Die freie Aminogruppe wurde durch Herstellung eines roten Azofarbstoffes nach erfolgter Diazotierung, die Carbonylgruppe durch ein auf vorher beschriebene Art dargestelltes Phenylhydrazon nachgewiesen, das, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe Blättchen gab, die konstant bei 210° schmolzen.

4·795 mg vakuumtrockene Substanz: 9·455 mg CO₂, 1·438 mg H₂O.

Gef.: C 53·78; H 3·36 %.

Ber. für C₂₀H₁₆N₄S₂Cl₂: C 53·65; H 3·61 %.

Sowohl beim Zusammenschmelzen mit Zinkchlorid als auch bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd wie bei gleichzeitiger Durchführung beider vorher erwähnter Operationen konnte bisher lediglich unverändertes Ausgangsmaterial wiedergewonnen werden.

4. Einwirkung von Hexachloräthan auf
o-Aminothiophenol.

Weder durch Erwärmen der beiden Stoffe allein bei gewöhnlichem Druck oder im Einschlußrohr bei 350°, noch bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid konnte eine Reaktion bewirkt werden.

5. Einwirkung von Oxalylchlorid auf
o-Aminothiophenol.

Da das Oxalylchlorid mit *o*-Aminothiophenol sehr heftig unter Salzsäure- und Wärmeentwicklung reagierte, mußte die Einwirkung zunächst bei guter Eiskühlung durchgeführt werden. Nachher ließ man das Reaktionsprodukt bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Aufhören der Gasentwicklung stehen, versetzte dann vorsichtig mit Wasser zur Zerstörung überschüssigen Oxalylchlorids, worauf sich ein hellgelber Niederschlag absetzte. Dieser gab nach dem Trocknen beim Umkristallisieren aus Toluol glänzende Blättchen, die durch den Schmelzpunkt (304°) und durch die von HOFMANN an-

gegebenen charakteristischen Reaktionen mit dem HOFMANN'SCHEN Bisbenzthiazol identifiziert wurden.

6. Darstellung des 1,1'-Bisbenzthiazins.

10 g 2,3-Diketo-dihydro-benzo-1,4-thiazin²¹ wurden mit 7 g o-Aminothiophenol 8 Stunden lang im Sandbade auf eine Außentemperatur von 200° erhitzt, nach dem Erkalten gut mit Äther zur Entfernung des etwa überschüssigen Mercaptans, dann mit Lauge zur Entfernung von Diketon gewaschen. Die dabei zurückbleibende dunkelbraune Substanz ergab nach dreimaliger Sublimation gelbe nadel- und teilweise spießförmige Kristalle mit einem konstanten Zersetzungspunkt von 301—305° in einer Ausbeute von 2 g (13·3%).

1,1'-Bisbenzthiazin:

3·930 mg vakuumtrockene Substanz: 1·100 mg H₂O, 9·050 mg CO₂

4·025 mg „ „ : 1·095 mg H₂O, 9·240 mg CO₂

4·827 mg „ „ : 0·452 cm³ N₂ (22°, 738 mm).

Gef.: C 62·80, 62·61; H 3·13, 3·04; N 10·52%.

Ber. für C₁₄H₈N₂S₂: C 62·64; H 3·01; N 10·44%.

Der Mischschmelzpunkt, der mit dem bei 304° schmelzenden Bisbenzthiazol vorgenommen wurde, zeigte keine Erniedrigung. Es wurde nun ein Vergleich der Eigenschaften des Bisbenzthiazins und des Bisbenzthiazols durchgeführt, der der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen ist.

Tabelle.

| Bisbenzthiazol. | Neue Verbindung. |
|--|---|
| Schwer löslich in Anilin, Toluol, Xylol, Nitrobenzol, Chloroform, unlöslich in allen anderen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Eisessig. | Schwer löslich in Anilin, Toluol, Xylol, Nitrobenzol, leichter löslich in Chloroform, löslich in Äther in verschwindend geringer Menge mit gelbgrüner Fluoreszenz, unlöslich in allen anderen org. Lösungsmitteln, fast unlöslich in Eisessig. |
| Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe unter Fluoreszenz, fällt mit Wasser weiß- bis schwach gelbflockig aus, in konz. Salz- und Salpetersäure lichtgelb löslich, mit Wasser weiß bis lichtgelb, flockig fällbar, in Lauge unlöslich. | Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe unter Fluoreszenz, fällt mit Wasser weiß- bis schwach gelbflockig aus, in konz. Salz- und Salpetersäure lichtgelb löslich, mit Wasser weiß bis lichtgelb, flockig fällbar, in Lauge unlöslich. |

²¹ ZAHN, l. c.

7. Monobromderivat des 1,1'-Bisbenzthiazins.

0.4 g Bisbenzthiazin wurden in 8 cm³ Chloroform suspendiert, vorsichtig 0.8 cm³ Brom zugefügt, eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt, filtriert, das Filtrat eingeeengt, die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und am Tonscherben im Vakuum getrocknet. Der Zersetzungspunkt des braunen Produktes betrug 157°.

4.980 mg vakuumtrockene Substanz gaben 2.791 mg AgBr

5.970 mg " " " 3.350 mg AgBr.

Gef.: Br 23.85, 23.88%.

Ber. für C₁₄H₇N₂S₂Br: Br 23.02%.

8. Dibromderivat des 1,1'-Bisbenzthiazols.

0.7 g Bisbenzthiazol wurden in 14 cm³ Chloroform suspendiert und mit 1.5 cm³ Brom vorsichtig behandelt, eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt, filtriert, das Filtrat eingeeengt, die ausgefallenen Kristalle filtriert und am Tonscherben im Vakuum getrocknet. Sie wurden bei 168° gelb — wahrscheinlich infolge Bromabspaltung — und schmolzen erst über 300°.

4.800 mg Substanz²² gaben 3.780 mg AgBr

0.0988 g " " 0.0821 g AgBr.

Gef.: Br 33.51, 35.36%.

Ber. für C₁₄H₆N₂S₂Br₂: Br 37.34%.

9. Bestimmung der Brechungsindizes von Bisbenzthiazol und Bisbenzthiazin in konzentrierter Schwefelsäure.

Es wurden 0.0038 g Bisbenzthiazin in 2.1515 g bzw. 0.0087 g Bisbenzthiazol in 4.9223 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Konzentration betrug daher im ersten Falle 1.766×10^{-3} g, im zweiten Falle 1.767×10^{-3} g in 1 g konzentrierter Schwefelsäure. Der Brechungswinkel von reiner konzentrierter Schwefelsäure im Natriumlichte betrug 50° 47', der Brechungsindex $n = 1.42387$. Die entsprechenden Werte für Bisbenzthiazin in Schwefelsäure waren 50° 41' bzw. $n = 1.42447$, und für Bisbenzthiazol in Schwefelsäure 50° 45' bzw. $n = 1.42407$.

10. Absorptionsspektren von Bisbenzthiazol und Bisbenzthiazin.

Die durch Herrn Oberst HATTINGER in liebenswürdiger Weise durchgeführte Untersuchung der *Absorptionsspektren* des Bisbenz-

²² Gibt schon an der Luft allmählich Brom ab.

thiazols bzw. des vermutlichen Bisbenzthiazins ergab, wie die Abbildungen zeigen, daß ersteres bis 4250 Å. vollkommen absorbiert, dann bis in die Gegend von 6175 Å. Licht durchläßt, weiterhin zwischen 6175 und 6250 Å. eine Absorptionsbande zeigt, dann bis 6350 Å. neuerlich Licht durchläßt und schließlich von 6350 Å.

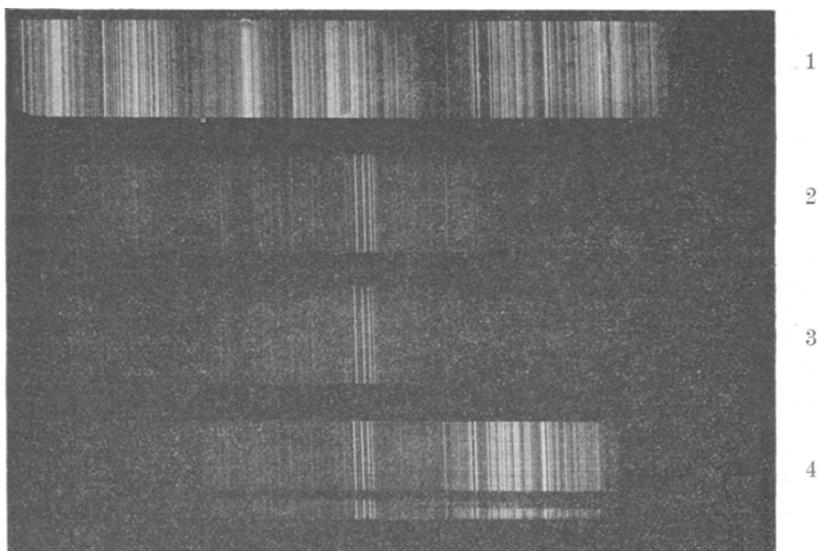


Fig. 1.

1 Eisenspektrum; 2 Bisbenzthiazol; 3 Bisbenzthiazin; 4 $C_{29}H_{20}O_4N_4S_4$.

an wieder vollkommen absorbiert. Das vermutliche Bisbenzthiazin hingegen absorbiert vollkommen bis 4150 Å., läßt dann das Licht bis 5600 Å. vollkommen und hinauf bis 5900 Å. nur mehr schwach durch und absorbiert von 5900 Å. an vollkommen.

Bei der Betrachtung des Bisbenzthiazols im HAITINGERSCHEN Fluoreszenzmikroskope²³ zeigte es sich, daß in der Hauptmenge monokline, rein blau fluoreszierende Kristalle vorliegen und daß das Helligkeitsmaximum des Fluoreszenzspektrums bei etwa 4500 Å. liegt. Diese Angabe ist nur eine beiläufige und basiert auf einer Beobachtung mit dem ABBESCHEN Spektralkular, das an Stelle des gewöhnlichen Okulars auf das Fluoreszenzmikroskop

²³ M. HAITINGER, Ein lichtstarkes Fluoreszenzmikroskop. Mikrochem. IX, 1931, S. 430.

aufgesetzt wurde. Einige Kristalle, schätzungsweise 10%, zeigten anscheinend dieselbe Kristallform, jedoch mit gelber Fluoreszenz.

Ähnlich verhielt sich das Bisbenzthiazin, auch dieses zeigte in der Hauptmenge blau, in geringerer Menge gelb fluoreszierende Kristalle.

11. Einwirkung von Dichlorketothiazin auf o-Aminothiophenol.

1 Mol des nach K. ZAHN²⁴ dargestellten 2-Dichlor-3-keto-2,3-dihydrobenzo-1,4-thiazins wurde mit 1 Mol o-Aminothiophenol zusammengebracht, wobei starke Erwärmung eintrat, und dann 8 Stunden im Sandbade auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther versezt und das aus der ursprünglichen öligen Masse entstehende braune, feste Produkt filtriert. Es wurde durch dreimalige Sublimation gereinigt, gab weder qualitativ noch quantitativ eine Reaktion auf Halogen und war nicht diazotierbar. Die bei 204° konstant schmelzenden gelben Nadeln, die in Alkohol leicht, in Äther schwerer, in Eisessig sehr schwer und in allen anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich waren, gaben nach dem Trocknen im Vakuum über Chlorkalzium Analysenwerte, die auf die Formel $C_{29}H_{20}O_4N_4S_4$ hinzuweisen scheinen.

Aus den vorliegenden analytischen Daten kann vorläufig keine Strukturformel abgeleitet werden.

Auch von dieser Substanz wurden Absorptionsspektren aufgenommen. Sie absorbiert alles Licht bis 3900 Å., läßt dann das Licht bis 6000 Å. durch, absorbiert hierauf bis 6900 Å. vollkommen. Im HAITINGERSCHEN Fluoreszenzmikroskope betrachtet, zeigte sie rein gelbe Fluoreszenz mit nur minimalen Spuren blau fluoreszierender Kristalle.

²⁴ Ber. D. ch. G., 56, 1923, S. 578.