

Du point de vue pratique, il y a lieu de remarquer que les quantités d'ozone formées au moyen de l'arc jaillissant dans l'air seront beaucoup plus faibles que celles que nous avons constatées dans l'oxygène; les décharges doivent en effet répartir leur action sur les différentes synthèses susceptibles de se reproduire simultanément, soit, dans le cas particulier, celle de l'ozone et celle de l'oxyde d'azote. La production de l'ozone au moyen de l'arc jaillissant dans l'air ne peut d'ailleurs que favoriser la peroxydation de l'oxyde d'azote formé¹⁾.

RÉSUMÉ.

La présence de l'ozone a été constatée dans l'oxygène soumis à l'action de l'arc. L'ozone formé a été déterminé à l'aide d'une méthode appropriée permettant de le séparer des oxydes d'azote.

Comme on pouvait le prévoir, la production de l'ozone est favorisée par l'accroissement de fréquence de l'arc, par l'augmentation du débit et la mise en dépression des gaz.

Les rendements énergétiques de production d'ozone au moyen de l'arc sont bien inférieurs à ceux que l'on réalise en se servant de l'effluve.

Laboratoire de Chimie T.T.E., Université
de Genève. Janvier 1940.

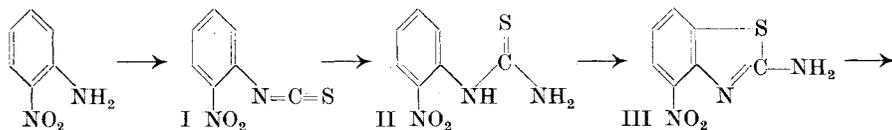
39. Über die Darstellung des Pyridino-2',3':4,5-benzthiazols (Chinthiazol)

von H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser.

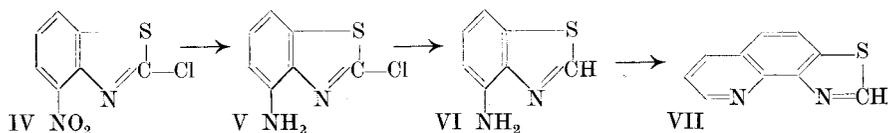
(15. II. 40.)

Für vergleichende Untersuchungen über die Ferro-spezifische Gruppe benötigten wir Pyridino-2',3':4,5-benzthiazol (VII), ein aus je einem Pyridin-, Benzol- und Thiazol-Kern annelliertes Ring-system, wofür wir die Bezeichnung „Chinthiazol“ in Vorschlag bringen. Im Folgenden teilen wir dessen Synthese mit.

Nachdem Vorversuche, den Thiazolring in 7,8-Stellung an den Chinolinkern anzubauen, keine einladenden Resultate zeigten, wurde folgender Weg eingeschlagen:



¹⁾ E. Briner, E. Rokakis et B. Susz, loc. cit., et E. Rokakis, thèse Genève (1935).



Die bereits bekannten Stufen I—III konnten erheblich verbessert werden¹⁾. Für 2-Amino-4-nitro-benzthiazol (III) geben *G. M. Dyson, R. F. Hunter* und *R. W. Morris*²⁾ einen Schmelzpunkt von 232° (Verkohlung) an; wir fanden 254° (ohne Zersetzung). Das zur Diazotierung dieses sehr resistenten Amins angewandte Verfahren werden wir in einer späteren Mitteilung besprechen. Der Ersatz der Diazoniumgruppe durch Chlor erfolgte nach *Gattermann*. Im 2-Chlor-4-nitro-benzthiazol (IV) ist das Halogen sehr beweglich; schon bei Zimmertemperatur, rasch in der Wärme, bildet es mit Ammoniak das Amin (III) zurück. Wir erwarteten deshalb, dass dieses Halogen bei der Behandlung mit Wasserstoff und *Raney*-Nickel in methanolischer Lösung unter Zusatz von Kaliumacetat zuerst, oder bei der Reduktion der Nitrogruppe, durch Wasserstoff ersetzt würde. Es wurde jedoch nur die für die Reduktion der Nitrogruppe berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Auch nach Zusatz von Alkali ging die Hydrierung nicht weiter. Das gebildete 2-Chlor-4-amino-benzthiazol zersetzt sich beim Erwärmen in hydrophilen Lösungsmitteln. Bei einem zweiten Ansatz wurde deshalb die Reduktion der Nitrogruppe in einer Emulsion von Benzol und Wasser vorgenommen, wodurch sich die Aufarbeitung vereinfacht. Die Überführung in das 4-Amino-benzthiazol (VI) wurde dann mittels Jodwasserstoff und Phosphor erreicht. Der Aufbau des Pyridinkernes gelang aus dem 4-Amino-benzthiazol durch vorsichtige *Skraup*'sche Reaktion in Anlehnung an das Verfahren von *G. F. Smith* und *G. A. Getz*³⁾. Das Chinthiazol bildet farblose Nadeln vom Smp. 158°. Die Bildung eines Hydrates wurde nicht beobachtet.

Experimenteller Teil.

2-Nitro-phenylsenföI (I).

Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 34 g Thiophosgen in 100 cm³ Chloroform wurden innert 2 Stunden 32 g o-Nitranilin, in 200 cm³ Chloroform gelöst, zugetropft und danach noch 3 Stunden weitererwärmt. Nach dem Abkühlen wurde von einer kleinen Menge Nitranilin-chlorhydrat abfiltriert und die Chloroformlösung eingeeengt. Das 2-Nitro-phenylsenföI wurde sogleich in gut krystallisierter Form vom Smp. 72° erhalten. Ausbeute 39,6 g.

¹⁾ Vgl. *F. Arndt* und *B. Rosenau*, B. **50**, 1255 (1917).

²⁾ Soc. **1927**, 1192.

³⁾ Chem. Reviews **16**, 113—120 (1935).

2-Nitro-phenylthioharnstoff (II).

39 g 2-Nitro-phenylsenföl wurden in 300 cm³ Alkohol und 400 cm³ bei 0° gesättigtem wässrigem Ammoniak unter Umschwenken erwärmt — wobei rasch Lösung eintrat — und kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und auf 0° gekühlt. Das als roter Brei abgeschiedene Rohprodukt wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen, Smp. 136°. Reinausbeute 26 g (61%). Als Nebenprodukt wurden aus dem Filtrat der Reaktionslösung durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure 8 g 2-Nitro-phenyleyanamid¹⁾ erhalten.

2-Amino-4-nitro-benzthiazol (III).

10 g 2-Nitro-phenylthioharnstoff wurden in 100 cm³ Chloroform aufgeschwemmt, 9 g Brom in 20 cm³ Chloroform unter Umschwenken zugesetzt, ebenso nach 15 Minuten weitere 4 g Brom in 10 cm³ Chloroform. Die Mischung, die anfangs eine schwache Wärmetönung zeigte, blieb stehen, bis sich zwei flüssige Schichten gebildet hatten (4 Stunden). Danach wurde am Rückflusskühler erwärmt; die Bromwasserstoffentwicklung war in 15 Minuten beendet. Chloroform und überschüssiges Brom wurden abdekantiert und das Ringschlussprodukt weitere 15 Minuten mit 30 cm³ Chloroform am Rückfluss gehalten. Nun wurde wieder abdekantiert und das Produkt im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet; 13,8 g hellgelbes Hydrobromid des 2-Amino-4-nitro-benzthiazol. Dieses wurde pulverisiert und mit bisulfithaltigem Wasser zerlegt, dann nach kurzem Stehen mit Natronlauge alkalisch gemacht, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhielt so das 2-Amino-4-nitro-benzthiazol als gelbes Krystallmehl in quantitativer Ausbeute. Es lässt sich aus Amylalkohol in gelben flachen Nadeln gewinnen, die bei 254° unzersetzt schmelzen.

3,295 mg Subst. gaben 0,627 cm³ N₂ (19°, 737 mm)
 C₇H₅O₂N₃S Ber. N 21,54 Gef. N 21,57%

2-Chlor-4-nitro-benzthiazol (IV) und 2-Chlor-4-amino-benzthiazol (V).

10 g rohes 2-Amino-4-nitro-benzthiazol (0,05 Mol) wurden in einer Reibschale in 100 cm³ Phosphorsäure ($d = 1,7$) bei 40—50° gelöst, in einen geschlossenen Rührkolben mit wirksamem Rührwerk gebracht und mit 25 cm³ Phosphorsäure nachgespült. Dann wurde mit Kältemischung gekühlt, bei +5° 20 cm³ Salpetersäure ($d = 1,4$) zugegeben und bei -15° bis -13° 3,8 g Natriumnitrit (technisch), in 6 cm³ Wasser gelöst, durch eine feine Düse innert 10 Minuten unter gutem Rühren eingespritzt und bei -15° bis -10° 2½ Stunden

¹⁾ F. Arndt, B. 46, 3528 (1913).

langsam weitergerührt. Dann wurde die hellgelbe Diazoniumlösung unter Umschwenken zu einem gekühlten Gemisch von 150 cm³ konz. Salzsäure und etwa 20 g *Gattermann*-Kupfer gegeben und mit 50 cm³ Salzsäure nachgespült. Es trat momentan heftige Stickstoffentwicklung ein. Der leicht verschlossene Kolben blieb 20 Minuten in Kältemischung stehen, dann wurde durch ein säurefestes Filter abgesaugt, das Filtrat (A) mit 300 cm³ Wasser verdünnt und mit 15-proz. Natronlauge nicht ganz neutralisiert und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Filtrerrückstand wurde mit Wasser angerührt, vom unten liegenden Kupfer sorgfältig abdekantiert und mit Benzol unter häufigem Umschütteln auf 70° erwärmt. Die Benzollösungen wurden gesondert getrocknet und mit Aktivkohle geschüttelt. Aus der zweiten Benzollösung wurden nach dem Einengen 3,1 g 2-Chlor-4-nitro-benzthiazol in gelben Nadeln vom Smp. 169—170° gewonnen. Aus der ersten Benzollösung krystallisierten nach dem Einengen und Versetzen mit Petroläther nur 0,3 g der gesuchten Nitroverbindung aus. Durch Abkühlen auf 0° krystallisierten dann in fast farblosen Krystalldrusen 2,2 g 2-Chlor-4-amino-benzthiazol. Die schwach saure Filtratlösung (A) wurde nun zur Bindung des Cu⁺ mit Natriumtartrat im Überschuss versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht und warm mit Benzol ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurden weitere 1,9 g 2-Chlor-4-amino-benzthiazol gewonnen.

Bei einem früheren, kleineren Ansatz, bei welchem nach der *Gattermann*-Reaktion sogleich filtriert worden war, lag das Verhältnis mehr auf Seite der Nitroverbindung, weshalb nach einem weiteren Reaktionsprodukt gar nicht gesucht wurde. Die hier in salpetersaurer Lösung aufgetretene Reduktion eines Nitrokörpers zum Amin wurde jedenfalls nicht erwartet.

3,175 mg Subst. (IV) gaben 0,366 cm³ N₂ (21°, 740 mm)

C₇H₃O₂N₂SCl Ber. N 13,06 Gef. N 13,03%

1,757 mg Subst. (V) gaben 0,244 cm³ N₂ (19°, 725 mm)

C₇H₅N₂SCl Ber. N 15,18 Gef. N 15,49%

3,4 g 2-Chlor-4-nitro-benzthiazol wurden in Benzol gelöst und nach Zusatz von Wasser ($\frac{1}{4}$ des Benzolvolumens) mit *Raney*-Nickel und Wasserstoff bei Atmosphärendruck geschüttelt. Die Hydrierung in dieser Emulsion war bei 18° in 1 $\frac{3}{4}$ Stunden beendet. Die Benzolschicht wurde von Wasser und Katalysator getrennt und die wässrige Schicht nochmals mit Benzol ausgeschüttelt. Aus der stark eingengten und mit Petroläther versetzten Benzollösung krystallisierten 2,8 g 2-Chlor-4-amino-benzthiazol vom Smp. 87—89°. Die Gesamtausbeute an 2-Chlor-4-amino-benzthiazol betrug 6,9 g oder 74% für die Stufen Diazotierung, Ersatz der Diazoniumgruppe durch Chlor und Reduktion der Nitrogruppe zum Amin.

4 - Amino - benzthiazol (VI).

6,5 g 2-Chlor-4-amino-benzthiazol wurden mit 4 g rotem Phosphor, 10 cm³ Eisessig, 10 cm³ Wasser und 30 cm³ Jodwasserstoffsäure

($d = 1,7$) während 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt, dann 100 cm³ Wasser zugesetzt und eine weitere Stunde sieden gelassen. Die abgekühlte Lösung wurde in mit Benzol überschichtete überschüssige Natronlauge gegossen und mit Benzol mehrfach ausgeschüttelt. Die filtrierte Benzollösung wurde mit Natriumbicarbonat und Aktivkohle getrocknet und entfärbt, stark eingengt und mit Petroläther versetzt. Das 4-Amino-benzthiazol krystallisiert dann in gutem Reinheitsgrad. Ausbeute 4,8 g. Aus Benzol-Petroläther krystallisiert, bildet es spitze Blättchen vom Smp. 94°. Es ist in reinem Zustand ziemlich luft- und lichtbeständig¹⁾.

4,445 mg Subst. gaben 0,734 cm³ N₂ (18°, 736 mm)
 C₇H₆N₂S Ber. N 18,67 Gef. N 18,76%

Chinthiazol (VII).

1,9 g 4-Amino-benzthiazol, 1,9 g gemahlenes Arsensäure-anhydrid und 4,2 g wasserfreies Glycerin wurden in einem grossen, mit wirksamem, langsam rotierendem Rührwerk versehenen, Reagenzglas mit seitlichem Rohransatz, dessen oberer Teil als Luftkühler diente, vermischt und unter Kühlung im kalten Glycerinbad 5,2 g konz. Schwefelsäure zugetropft. Dann wurde innert einer Stunde auf 110° erwärmt und hierauf die Temperatur um 5° pro Stunde bis 135° gesteigert, innert 2 weiteren Stunden 140° erreicht und diese Temperatur während einer Stunde genau eingehalten. Nun wurde die Reaktionsmasse mit Eis und Wasser (50 cm³) versetzt und zum Sieden erhitzt und dann noch mit 300 cm³ Wasser ausgekocht, filtriert und das Filtrat mit 2-proz. Sodalösung unter Rühren und Eiskühlung langsam neutralisiert, filtriert und dieses Filtrat auf etwa 100 cm³ eingengt. Aus der roten Lösung schied sich ein gelbes Öl ab, das in Benzol aufgenommen wurde. Durch weiteres Einengen auf 40 cm³ wurde noch etwas Öl erhalten. Nach dem Abdestillieren des Benzols gewann man beim Abkühlen ein krystallines Produkt, das, aus Benzol-Petroläther unter Zusatz von Aktivkohle umkrystallisiert, in farblosen flachen Nadeln vom Smp. 158° erhalten wurde. Reinausbeute 0,7 g. Aus Wasser krystallisiert die Verbindung in langen Nadeln, die, ohne zu verwittern, den gleichen Schmelzpunkt zeigen.

3,345 mg Subst. gaben 0,447 cm³ N₂ (21°, 740 mm)
 C₁₀H₆N₂S Ber. N 15,05 Gef. N 15,11%

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ 4-Amino-benzthiazol und 2-Chlor-4-amino-benzthiazol sind normale Amine, die sich in verdünnter Salzsäure diazotieren lassen und mit β -Naphthol zu roten Farbstoffen kuppeln.