

ein, welche dasselbe Verhalten zeigten wie die vorstehend beschriebenen Verbindungen aus Phenylimidocumazon. Das mit Acetylchlorid erhaltene Additionsproduct krystallisirt nur schwierig. Die Benzoylchloridverbindung scheidet sich aus alkoholischer Lösung in schönen, weissen, flachen Nadeln vom Schmp. 140° ab. Auf das isomere Thiocinazolin wirken Säurechloride nicht ein.

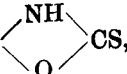
Das Phenylimidocumothiazon erweist sich beständig gegen aromatische Amine. Auch bei sehr langem Erhitzen ist keine Einwirkung zu bemerken.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

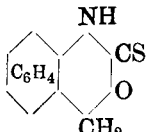
453. C. Paal und O. Commerell: Synthesen von Cumothiazonderivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

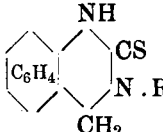
(Eingegangen am 10. August.)

Analog der Bildung des Thiocarbamidophenols, C_6H_4  CS,

aus *o*-Amidophenol und Schwefelkohlenstoff vollzieht sich auch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den *o*-Amidobenzylalkohol, wie E. Laudenheimer und der Eine von uns vor ungefähr zwei Jahren gezeigt haben.¹⁾ Als Reactionsproduct wurde das Thiocum-

azon,  , erhalten, so genannt, um auf die Aehnlich-

keit seiner Constitution mit derjenigen der Widmann'schen Cumazonsäuren²⁾ hinzuweisen. Eine Bestätigung für die dem Thiocumazon zugeschriebene Structur lieferte sein Verhalten gegen primäre Basen, durch welche es, wie wir im letzten Heft dieser Berichte³⁾ mitgetheilt haben, in Thiotetrahydrochinazoline vom Typus

 übergeführt wird.

Während durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von *o*-Amidobenzylalkohol Thiocumazon, C_8H_7NSO , entsteht, erhält man, wenn an Stelle des Alkohols alko-

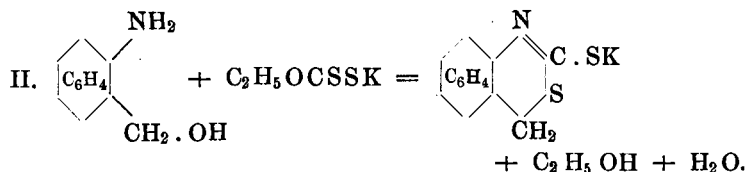
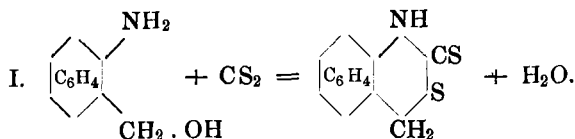
¹⁾ Diese Berichte 25, 2978.

²⁾ Diese Berichte 16, 2576.

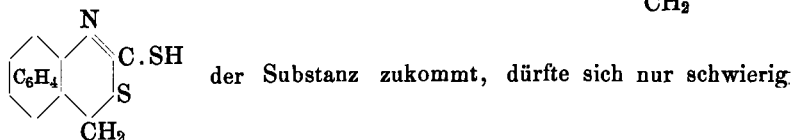
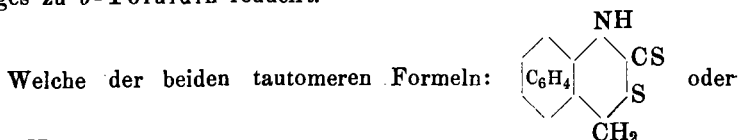
³⁾ Diese Berichte 27, 1866.

holisches Kali angewendet wird, eine Substanz von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_7NS_2$, die auf Grund ihrer Bildungsweise und ihres chemischen Verhaltens als ein Thiocumazon anzusehen ist, in welchem das Sauerstoffatom des Ringes durch ein Schwefelatom ersetzt ist. Das Reactionsproduct wird in Form seines Kaliumsalzes erhalten.

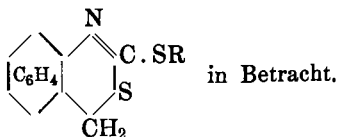
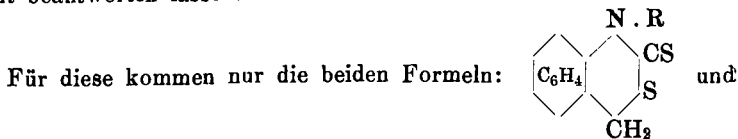
Ob bei dieser Reaction der Schwefelkohlenstoff als solcher (Gleichung I), oder als xanthogensaures Kali (Gleichung II) einwirkt, haben wir noch nicht festgestellt; doch halten wir letztere Annahme für wahrscheinlicher.



Die neue Verbindung zeigt wie das Thiocumazon keine basischen Eigenschaften, sondern ist eine schwache Säure. Sie wird ebenso wie dieses durch Reduction mit Natrium unter Aufspaltung des einen Ringes zu *o*-Toluidin reducirt.

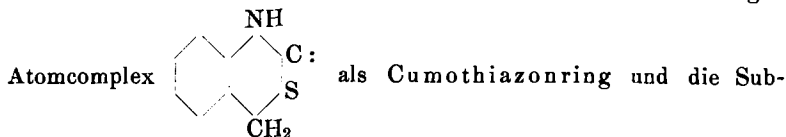


entscheiden lassen. Dagegen wird sich diese Frage in Bezug auf die Constitution der Salze und der aus ihnen darstellbaren Alkyläther leicht beantworten lassen.

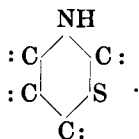


Bei der Reduction mit Natrium muss nach Formel I *o*-Methyltoluidin, nach Formel II *o*-Toluidin entstehen.

In der neuen Verbindung ist der Sauerstoff des Cumazonringes durch Schwefel vertreten. Wir bezeichnen daher den zweikernigen



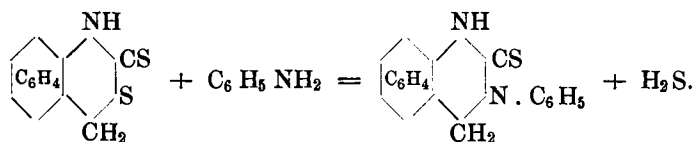
stanz selbst dementsprechend als Thio-Cumothiazon. In naher Beziehung zu demselben steht der einkernige Penthiazolinring,



Einige Derivate des Penthiazolins sind in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von Gabriel und Lauer¹⁾ und Pinkus²⁾ bekannt geworden.

Wie schon erwähnt, werden durch Kochen des Thiocumazons mit primären Basen Thiotetrahydrochinazoline erhalten, indem der Sauerstoff des Ringes durch den Rest = N. R ersetzt wird. Als wir das Thiocumothiazon derselben Behandlung unterwarfen, entstand bei Anwendung von Anilin ein gut krystallisirendes Product von constanter Zusammensetzung, aber mit wechselndem Schmelzpunkt, welches sich als ein Gemenge zweier isomerer Substanzen zu erkennen gab. Vermöge ihrer verschiedenen Basicität konnten dieselben leicht von einander geschieden werden. Die eine, nicht basische, höher schmelzende Substanz, die nur in geringer Menge entsteht, erwies sich identisch mit dem 3(*n*)-Phenyltetrahydrothiochinazolin von M. Busch³⁾.

Ihre Bildungsweise wird durch nachfolgende Gleichung veranschaulicht:



Als basisches Hauptproduct der Reaction fand sich das isomere, von Söderbaum und Widman⁴⁾ aus *o*-Amidobenzylalkohol und Phenylsenföl erhaltene Benzophenyldihydrothiomiazin,

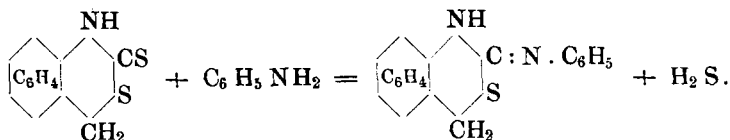
1) Diese Berichte 23, 87.

2) Diese Berichte 26, 1077.

3) Diese Berichte 25, 2853.

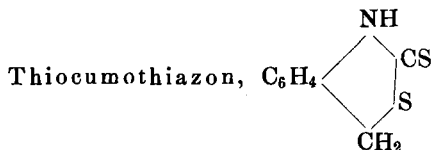
4) Diese Berichte 22, 1665, 2933.

$C_{14}H_{12}N_2S$, von welchem in der vorhergehenden Abhandlung von Paal und Vanvolxem gezeigt wurde, dass es kein Thiochinazolin-derivat sein kann. Die Synthese desselben aus Thiocumothiazon findet in folgender Gleichung Ausdruck:



Die Substanz ist daher ein Cumothiazonderivat und zwar Phenylimidocumothiazon.

Wie im Voraus zu erwarten, ist das Ring-Schwefelatom schwieriger eliminierbar, wie das ausserhalb des Ringes stehende; daher die überwiegende Ausbeute an der Söderbaum-Widman'schen Thio-base und die geringe an Thiochinazolin. Dass letzteres nicht etwa erst durch die längere dauernde Einwirkung des Anilins auf erstere Verbindung entstanden ist, geht daraus hervor, dass man das Phenylimidocumothiazon beliebig lange mit aromatischen Basen kochen kann, ohne dass es auch nur im Geringsten verändert wird (s. d. vorhergeh. Abhdlg.).



Zur Darstellung desselben wird 1 Th. Aetzkali in 4 Th. Alkohol gelöst, 2 Th. *o*-Amidobenzylalkohol und 3 Th. Schwefelkohlenstoff zugegeben und die Mischung ungefähr 10 Stunden rückfliessend auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Kaliumsalzes der neuen Verbindung. Nach beendigter Einwirkung filtrirt man vom ausgeschiedenen Salze ab und destillirt die Mutterlauge im Wasserdampfstrom. Den Destillationsrückstand säuert man an und sammelt die ausfallenden Flocken des Thiazons auf dem Filter. Zur Reinigung wird es nochmals in verdünnter Kalilauge gelöst, filtrirt und wieder ausgefällt. Derselben Behandlung unterzieht man auch das während der Reaction ausgeschiedene Kaliumsalz, um es von amorphen Nebenproducten zu befreien.

Durch Krystallisation aus heissem Alkohol erhält man das freie Thiocumothiazon in derben, kurzen, gelblichen, verwachsenen Nadeln, welche bei 166° schmelzen und nicht unzersetzt destilliren. Es ist unlöslich in Wasser, kohlen-sauren Alkalien, Mineralsäuren und Ligroin, mässig löslich in Aether, Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig und Essigäther. Die Substanz wird weder durch Kochen der

alkalischen Lösung, noch durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung verändert. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_8H_7NS_2$.

Procente: C 53.04, H 3.86, N 7.73, S 35.36.

Gef. » » 53.05, 53.47, » 4.00, 4.52, » 7.50, » 35.24.

Durch Reduction des Thiocumothiazons in siedend alkoholischer Lösung mit Natrium wird es quantitativ in *o*-Toluidin übergeführt, welches durch Siedepunkt, Farbenreaction und Benzoylverbindung als solches erkannt wurde.

Thiocumothiazonkalium, $C_8H_6NS_2K$, entsteht, wie schon bemerkt, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali auf *o*-Amidobenzylalkohol. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in grossen Blättern oder Tafeln. Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit conc. Kalilauge, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Aus der wässrigen Salzlösung fällt Kohlensäure das freie Thiocumothiazon. Auch das feste Kaliumsalz verliert beim Liegen an der Luft seine Wasserlöslichkeit, weil es durch die atmosphärische Kohlensäure in freies Thiazon und Kaliumcarbonat zerlegt wird.

Das Natriumsalz, $C_8H_6NS_2Na$, wurde durch Auflösen von Thiocumothiazon in der berechneten Menge Natriumalkoholat dargestellt. Versetzt man die klare alkoholische Lösung mit Aetherligroin, so krystallisirt das Salz in grossen, concentrisch gruppirten flachen Nadeln aus, welche dieselben Eigenschaften wie das Kaliumsalz besitzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_6NS_2Na$.

Procente: Na 11.33.

Gef. » » 11.29.

Durch Umsetzung der Alkalisalze mit Silbernitrat in wässriger Lösung erhält man das Silbersalz als amorphes, schwach bräunlich gefärbtes Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit unter Schwärzung zersetzt.

Den Methyläther, $C_8H_6(CH_3)NS_2$, stellten wir durch kurzes Kochen einer Lösung des Thiocumothiazons in etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kalis mit Jodmethyl dar. Auf Zusatz von Wasser fällt der Aether als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und ätzendem Alkali, leicht löslich dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Sie lässt sich am besten aus heissem Ligroin, von welchem sie reichlich aufgenommen wird, umkrystallisiren. Man erhält den Aether auf diese Weise bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in kleinen, derben Krystallen, bei rascher Abscheidung in

warzenförmigen oder auch moosartig verzweigten Aggregaten von kurzen, gelblichen Nadeln, welche bei 73° schmelzen und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Die Substanz besitzt einen süßlichen, etwas an Diphenyl erinnernden Geruch. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

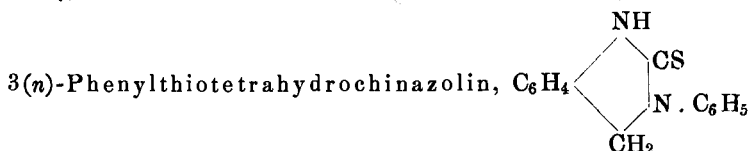
Analyse: Ber. für $C_9H_9NS_2$.

Procente: N 7.18, S 32.82.

Gef. » » 7.27, » 32.46.

Einwirkung aromatischer Amine auf Thiocumothiazon.

a) Anilin. Thiocumothiazon (1 Th.) wird mit Anilin (4—5 Th.) 5 Stunden rückfließend gekocht. Die Einwirkung macht sich durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar. Nach beendigter Reaction destillirt man das unangegriffene Anilin im Wasserdampfstrom ab und krystallisirt behufs Entfernung amorpher Beimengungen den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so schöne, schwach gelblich gefärbte, flache Nadeln, welche jedoch keinen constanten Schmelzpunkt zeigen. (Bei verschiedenen Darstellungen wurde der Schmelzpunkt zu 182° , 184° , 192° und 194° gefunden.) Die Krystalle bestehen aus einem Gemenge von wenig Phenylthiotetrahydrochinazolin mit überwiegend Phenylimidocumothiazon. Die Trennung der beiden Körper gestaltet sich sehr einfach. Man braucht nur das Gemenge in der 4—5fachen Quantität Eisessig zu lösen und die Lösung mit dem 3fachen Volum Wasser zu verdünnen, so fällt das



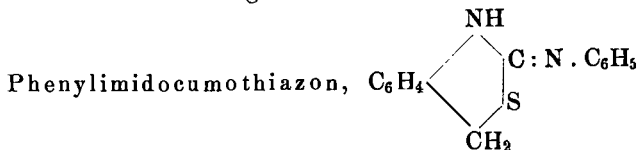
quantitativ aus, während das basische Cumothiazonderivat gelöst bleibt. Das Thiochinazolin wurde aus viel heissem Alkohol, in welchem es sich nur schwierig löst, umkrystallisirt und so in prächtigen, glänzenden, bei 260° schmelzenden Blättern erhalten. Die Ausbeute beträgt kaum 10 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$.

Procente: S 13.33.

Gef. » » 13.50.

Aus dem Filtrat vom gefällten Thiochinazolin scheidet sich das



auf Zusatz von Alkali in weissen, krystallinischen Flocken ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt, in weissen, bei 197° schmelzenden Na-

deln erhalten wurden. Die Substanz erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem von Söderbaum und Widman als Benzophenyldihydrothiomiazin beschriebenen Körper (loc. cit.). Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte vom angewandten Ausgangsmaterial.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$.

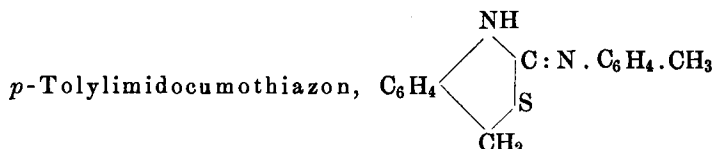
Procente: C 70.00, H 5.00, N 11.66, S 13.33.

Gef. » » 70.07, » 5.05, » 11.53, » 13.02.

b) *p*-Toluidin. Die Einwirkung dieser Base auf das Thio-cumothiazon geschah in der vorstehend erwähnten Art.

Die Umsetzung vollzieht sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Das nicht in Reaction getretene *p*-Toluidin wurde im Wasserdampfstrom abgeblasen und der Rückstand zur Trennung von amorphen Nebenproducten aus Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich ein Gemenge von *p*-Tolylthiotetrahydrochinazolin und *p*-Tolylimidocumothiazon in flachen Nadeln ab. (Beobachtete Schmelzpunkte 175° , 177° .) Die Trennung der beiden Körper geschah, wie oben beschrieben, durch Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung des Gemisches.

Das 3(*n*)-*p*-Tolyl-2-thiotetrahydrochinazolin fällt in krystallinischen Flocken aus, welche durch Krystallisation aus Alkohol in glänzenden, bei 242° schmelzenden Nadeln gewonnen wurden. In der verdünnten, essigsauren Lösung ist das noch nicht bekannte



enthalten und wurde daraus auf Zusatz von Natronlauge in krystallinischen Flocken gefällt. Durch Krystallisation aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in schönen, weissen Nadeln, welche bei 187° schmelzen und sich ziemlich leicht in Chloroform, Essigäther, Benzol, etwas weniger in Alkohol lösen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2S$.

Procente: C 70.87, H 5.51, S 12.60.

Gef. » » 70.64, » 5.64, » 12.33.