

0.2260 g Sbst.: 0.4982 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O. — 0.2488 g Sbst.: 25.6 ccm N (14°, 750 mm), C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 60.3, H 4.23, N 11.76. Gef. C 60.14, H 4.1, N 11.9.

Die Verbindung wird als gelblich gefärbter, flockiger Niederschlag erhalten, der sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Sie zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt und zersetzt sich unter Braunfärbung oberhalb 280°.

Die Zusammenstellung der beiden beschriebenen Spaltungsreaktionen ergibt, daß in dem sogenannten Diimido-isatin mindestens sechs Ammoniakreste enthalten sein müssen und der Verbindung daher als kleinste mögliche Formel die folgende beizulegen ist: C<sub>48</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>12</sub>.

### 196. Arnold Reißert und Kurt Brüggemann: Über die Einwirkung des Cyanalkaliums auf aromatische Senföle.

[Aus d. Marburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 26. April 1924.)

Wie wir fanden, addieren sich Cyanalkalien mit bemerkenswerter Leichtigkeit an aromatische Senföle, wenn man dafür Sorge trägt, die Komponenten in einem beiden gemeinsamen Lösungsmittel zur Einwirkung zu bringen. Als ein solches Lösungsmittel erwies sich verd. Alkohol als das geeignetste. Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung: Ar.N:C:S + KCN = Ar.NK.C(:S).CN. Man erhält also Verbindungen, welche aromatisch substituierte Derivate des Thio-oxaminsäurenitrils darstellen. Das phenylierte Produkt und eine Reihe von diesem nahestehenden Körpern wurde im Jahre 1904 von dem einen von uns<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die entsprechenden ungeschwefelten Produkte dargestellt. Die nunmehr gefundene Reaktion liefert jedoch diese Körper in viel bequemerer Weise und in vorzüglicher Ausbeute, so daß wir dieses Gebiet weiter ausbauen und eine große Zahl hierher gehöriger Verbindungen herstellen konnten.

Auch die in der angeführten Arbeit des einen von uns beschriebene Darstellung von Isatin-Körpern aus diesen Oxalsäure-Derivaten wurde von neuem studiert, ohne daß jedoch bessere Erfolge als früher erzielt werden konnten. Die gleichfalls bereits früher ausgeführte Überführung dieser Körper in Derivate des Benzthiazols wurde auf breiterer Basis wiederholt und lieferte uns eine Reihe neuer Verbindungen dieser Klasse.

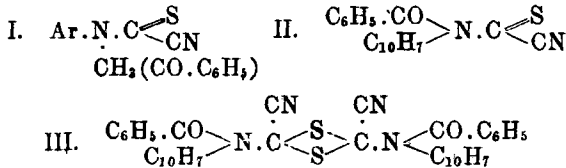
Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Nitrile, welche gleichfalls in der Absicht ausgeführt wurde, zu ringförmigen Verbindungen zu gelangen, führte die geschwefelten Nitrile lediglich in die ungeschwefelten Oxamide über, indem der Schwefel glatt zu Schwefelsäure oxydiert und die Cyangruppe zur Carbonamidgruppe verseift wurde gemäß der Gleichung: Ar.NH.CS.CN + 4H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = Ar.NH.CO.CO.NH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

Es wurde ferner versucht, durch Ersatz des Schwefels durch den 2-wertigen Rest eines aromatischen Amins zu Hydrocyan-carbodiaryl-imiden zu gelangen entsprechend dem Schema: Ar.NH.CS.CN + Ar.NH<sub>2</sub> = Ar.NH.C(:N.Ar).CN + H<sub>2</sub>S. Die so zu erhaltenden Verbindungen bieten ein besonderes Interesse, da sie bekanntlich über die ihnen entsprechenden Thioamide nach der Sandmeyerschen Reaktion in Isatine und Indigo-Farbstoffe überführbar sind. Die Reaktion ließ sich in der

<sup>1)</sup> Reissert, B. 37, 3708 [1904].

Tat verwirklichen, sie lieferte jedoch wegen der großen Zersetzlichkeit der Nitrile zu geringe Ausbeuten, als daß sie mit der bekannten Darstellungsweise der Hydrocyan-carbodiarylimide hätte in Konkurrenz treten können.

Die erhaltenen Thio-oxaminsäurenitrile lassen sich benzoylieren und methylieren, wobei die eintretende Gruppe sich, wie durch die Spaltung der Reaktionsprodukte bewiesen werden konnte, stets an den Stickstoff bindet. Die entstehenden Verbindungen haben also die allgemeine Form I. An einem der so erhaltenen Benzoylprodukte, nämlich



der  $\alpha$ -Naphthylverbindung II, wurde eine eigentümliche Beobachtung gemacht: Die rotbraun gefärbte Verbindung war eine Zeit lang dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt und wurde dabei vollkommen entfärbt. Die so entstandene farblose Substanz ergab dieselben Spaltprodukte wie der ursprüngliche rotbraune Körper, nämlich im wesentlichen Benznaphthalid, Oxalsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, eine Verschiebung des Benzoylrestes hatte also nicht stattgefunden. Eine Molekulargewichts-Bestimmung ergab, daß das Umwandlungsprodukt dimolekular ist. Da eine Verkettung der beiden Molekülhälften durch Aneinanderlagerung von C-Atomen nicht vorlag — in diesem Falle hätte nicht Oxalsäure als Spaltprodukt auftreten können —, so ist die wahrscheinlichste Annahme die, daß 2 S-Atome die Zusammenlagerung der beiden Moleküle bewirkt haben und dem Körper die Konstitution III zuzuschreiben ist. Ähnliche Polymerisationen sind bei Thio-ketonen bekannt<sup>2)</sup>. Merkwürdigerweise blieb diese Photo-polymerisation auf das Nitril der  $\alpha$ -Naphthylreihe beschränkt. Bei den andern von uns dargestellten Nitrilen konnte eine analoge Umwandlung der Benzoylderivate niemals beobachtet werden.

Endlich sei noch mit einigen Worten auf die Färbung der neuen Körper hingewiesen. Das Nitril der Phenylreihe ist orangegeb. Diese Färbung vertieft sich nur wenig bei Einführung einer Methylgruppe in die *o*-Stellung des Benzolkerns, sie geht aber in Hellrot über beim Ersatz der Phenyl- durch eine  $\alpha$ -Naphthylgruppe. Wenn dagegen die *p*-Stelle zum Stickstoff substituiert wird, so findet nicht nur keine Farbvertiefung, sondern im Gegenteil eine Aufhellung statt. Die Nitrile der *p*-Tolyl-, der *m*-Xylyl- und der  $\beta$ -Naphthylreihe sind daher rein gelb, während das Nitril der Phenylreihe wie gesagt orangegeb ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Bildung und Eigenschaften der geschwefelten Oxaminsäure-Derivate.

Thio-oxanilsäurenitril,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CS}.\text{CN}$ .

33 g Phenylsenföl werden in 120 ccm Alkohol gelöst, eine Lösung von 175 g Cyankalium in 180 ccm Wasser zugesetzt und das Gemisch an der Schüttelmaschine 3 Stdn. geschüttelt, wobei das Senföl mit gelber

<sup>2)</sup> Z. 1869, 324; B. 20, 374 [1887].

Farbe in Lösung geht Man verdünnt mit Wasser auf das doppelte Volum und fällt das Nitril mit Salzsäure aus. Die Verbindung zeigt alle (l. c.) angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute beträgt 92—94 % der Theorie.

*N*-Benzoyl-thiooxanilsäurenitril: 8.1 g Nitril werden in Soda gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Geruches geschüttelt, wobei sich das Reaktionsprodukt in roten Kügelchen abscheidet. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Benzoylprodukt feine, glänzende, blaustichig rote Nadelchen vom Schmp. 103°. In Ather, Benzol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, schwerer in Alkohol, Benzin und Ligroin.

0.1095 g Sbst.: 0.2723 g CO<sub>2</sub>, 0.0390 g H<sub>2</sub>O. — 0.1568 g Sbst.: 14.1 ccm N (12° 752 mm).  
— 0.3256 g Sbst.: 0.2907 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. C 67.62, H 3.78, N 10.55, S 12.04. Gef. C 67.84, H 3.99, N 10.52, S 12.26.

Wenn man die Benzoylierung statt in Sodalösung in Natronlauge vornimmt, so bildet sich neben dem benzoilierten Nitril ein zweiter gelber Körper, welcher sich durch Behandeln des Gemisches mit Benzol, worin die gelbe Verbindung schwer löslich ist, von dem benzoilierten Nitril trennen läßt.

Dieser gelbe Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet er gelbe, seidenglänzende, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 218°. In Natronlauge ist die Verbindung löslich. Die Analyse zeigte, daß außer der Benzoylgruppe ein Molekül Wasser eingetreten war, daß also das *N*-Benzoyl-thiooxanilsäureamid vorlag.

0.1045 g Sbst.: 0.2432 g CO<sub>2</sub>, 0.0409 g H<sub>2</sub>O. — 0.1238 g Sbst.: 10.7 ccm N (13°, 752 mm).  
— 0.2906 g Sbst.: 0.2442 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 63.34, H 4.26, N 9.88, S 11.28. Gef. C 63.50, H 4.38, N 10.04, S 11.54.

Daß der neuen Verbindung tatsächlich die oben angegebene Konstitution zukommt, konnte dadurch bewiesen werden, daß man sie auch erhält, wenn man das benzoilierte Nitril in Alkohol löst und Salzsäuregas einleitet. Dabei wird das zuerst entstandene Amid nicht weiter verändert, weil es wegen seiner Schwerlöslichkeit ausfällt und der weiteren Einwirkung entzogen wird.

Beim Behandeln des Benzoyl-oxanilsäurenitrils mit starkem Alkali findet Zersetzung unter fast quantitativer Bildung von Benzanilid statt, woraus sich die Stellung der Benzoylgruppe im Molekül ergibt.

*N*-Methyl-thiooxanilsäurenitril: 16.2 g Thio-oxanilsäurenitril werden in 30 ccm 20-proz. Natronlauge gelöst und die Lösung mit 12.6 g Dimethylsulfat 1 Sde. geschüttelt, wobei sich unter Erwärmung der Flüssigkeit ein Öl abscheidet. Man behandelt dieses zur Entfernung von unverändertem Dimethylsulfat mit Ammoniak, nimmt in Ather auf, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert im Vakuum. Die Verbindung destilliert unter 23 mm Druck bei 160° als dickflüssiges orangefarbenes Öl. Bei der alkalischen Verseifung entsteht Methylanilin, woraus sich die Konstitution der Verbindung ergibt.

0.1268 g Sbst.: 0.2837 g CO<sub>2</sub>, 0.0536 g H<sub>2</sub>O. — 0.1374 g Sbst.: 19.1 ccm N (13°, 752 mm).  
— 0.3429 g Sbst.: 0.4488 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 61.29, H 4.58, N 15.94, S 18.19. Gef. C 61.03, H 4.73, N 16.20, S 17.97.

#### Thio-oxanilsäure-thioamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CS.CS.NH<sub>2</sub>.

Diese von dem einen von uns (l. c.) bereits auf anderem Wege dargestellte Verbindung erhält man leicht aus dem Nitril auf folgende Weise: Man trägt 10 g Thio-oxanilsäurenitril langsam in 50 ccm gelbe Schwefelammonium-Lösung ein. Das Nitril löst sich zunächst mit gelber Farbe, die bald über Rotgelb und Dunkelrot übergeht. Nach einigen Stunden, wenn eine Probe der Lösung beim Ansäuern keine Fällung mehr gibt, wird abfiltriert und das Produkt aus Benzin umkrystallisiert. Die Eigenschaften sind die früher angegebenen, der Schmelzpunkt wurde in Übereinstimmung mit den früheren Angaben bei 98° gefunden.

### Thio-oxanilsäure-imidoäthyläther, $C_6H_5.NH.CS.C:NH.O C_2H_5$ .

Wegen der Schwierigkeit, welche die Verseifung des Nitrils unter den üblichen Bedingungen bietet, wurde versucht, über den Imidoäther zu weiteren Derivaten zu gelangen. Wenn man das Nitril in der zur Lösung erforderlichen Menge absol. Alkohols löst und Salzsäuregas einleitet, so erhält man ein Gemisch von Amid, Imidoäther und Ester der Thiooxanilsäure. Ein besseres Ergebnis wird erzielt, wenn man das Nitril in einem wasserfreien, indifferenten Lösungsmittel löst und nur die berechnete Menge absol. Alkohols zusetzt, aber auch dann beträgt die Ausbeute an salzsaurem Imidoäther nur 50–60 % der theoretischen Menge.

8 g Nitril werden in 10 ccm absol. Äthers gelöst, 2,3 g absol. Alkohol zugesetzt und mit Salzsäuregas unter Kühlung gesättigt. Die durch Zersetzungsprodukte braunrot gefärbte Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit Äther und Benzol bis zur Farblosigkeit der Filtrate gewaschen wird. Die zurückbleibenden Krystalle zeigen die Gestalt feiner, schmutzgelber Nadeln vom Schmp. 166°. Sie bestehen aus dem salzsauren Salz des Imidoäthers.

0.1394 g Sbst.: 5.65 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>ClS. Ber. Cl 14.49. Gef. Cl 14.34.

Den freien Imidoäther erhält man, indem man sein salzsaures Salz in Natronlauge löst und sofort Kohlensäure einleitet. Die ausgefallene Masse wird in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Man erhält feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 73°.

0.1234 g Sbst.: 0.2609 g CO<sub>2</sub>, 0.0657 g H<sub>2</sub>O. — 0.1182 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 740 mm).  
C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. C 57.64, H 5.80, N 13.49. Gef. C 57.68, H 5.96, N 13.42.

### Thio-oxanilsäure-äthylester, $C_6H_5.NH.CS.CO_2C_2H_5$ .

Diese Verbindung, welche früher nur als Öl erhalten werden konnte, gewinnt man aus dem salzsauren Imidoäther, wenn man diesen in Alkohol löst und mit Wasser fällt. Es scheiden sich zunächst rote Öltröpfchen ab, die allmählich krystallinisch werden. Sie schmelzen bei 38–40°.

0.1567 g Sbst.: 0.3281 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O. — 0.1634 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 744 mm).  
C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 57.36, H 5.30, N 6.71. Gef. C 57.12, H 5.41, N 6.87.

### Hydrocyan-carbodiphenylimid, $C_6H_5.NH.C(CN):N.C_6H_5$ .

4.8 g Anilin werden mit 20 ccm Benzol zum Sieden erhitzt und zu der weiter im Sieden gehaltenen Lösung langsam 8 g Nitril, gelöst in 20 ccm Benzol, zulaufen lassen. Man kocht, bis durch Bleipapier keine H<sub>2</sub>S-Entwicklung mehr nachweisbar ist, verdunstet das Benzol und behandelt den Rückstand nacheinander mit Salzsäure und Natronlauge. Der verbleibende Rückstand liefert nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol das Produkt in einer Ausbeute von etwa 40 %. Durch den Schmp. 137° und die Überführbarkeit in Isatin wurde es als Hydrocyan-carbodiphenylimid charakterisiert.

### o-Tolyl-thiooxaminsäurenitril, $C_7H_7.NH.CS.CN$ .

37 g o-Tolylsenföl werden in 120 ccm Alkohol gelöst, 17.5 g Cyankalium in 180 ccm Wasser zugesetzt und das Gemisch bis zum Verschwinden des Senföls geschüttelt, was 10 Stdn. erfordert. Durch gelindes Erwärmen läßt sich die Reaktionsdauer abkürzen. Das Nitril wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Es bildet orangegelbe wollige Nadelchen vom Schmp. 64°, in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform leicht löslich, schwerer in Benzol und Ligroin, schwer in Wasser.

0.1204 g Sbst.: 0.2699 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O. — 0.1321 g Sbst.: 18.9 ccm N (17°, 747 mm).  
— 0.3509 g Sbst.: 0.4707 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 61.29, H 4.57, N 15.94, S 18.20. Gef. C 61.15, H 4.60, N 16.20, S 18.42.

*o*-Tolyl-thiooxamid,  $C_7H_7.NH.CO.NH_2$ .

Durch Erwärmen der natron-alkalischen Lösung des Nitrils bis zur beginnenden Ammoniak-Entwicklung wird nur ein Teil des Nitrils in das Amid übergeführt, während bei längerer Einwirkung die Verseifung unter stärkerer Zersetzung weitergeht. Um eine gute Ausbeute an Amid zu erhalten, verfährt man daher so, daß man das partiell verseifte Produkt mit Kohlensäure behandelt, die vom entstandenen Amid abfiltrierte Lösung mit Mineralsäure ausfällt und das so zurückgewonnene Nitril von neuem der Reaktion unterwirft. Das Amid bildet, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 117°, löst sich leicht in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzin, kaum in Wasser.

0.1047 g Subst.: 0.2133 g  $CO_2$ , 0.0500 g  $H_2O$ . — 0.1293 g Subst.: 16.6 ccm N (17°, 747 mm).  
 $C_9H_{10}ON_2S$ . Ber. C 55.61, H 5.19, N 14.46. Gef. C 55.57, H 5.34, N 14.54.

In dieser Reihe ist es uns nicht gelungen, die freie Säure oder ihren Ester oder Amidoäther zu erhalten, da die Verbindungen zu zersetzlich sind, um isoliert werden zu können.

*o*-Tolyl-dithiooxamid,  $C_7H_7.NH.CO.S.NH_2$ .

Die Darstellung ist genau dieselbe wie in der Phenylreihe. Die Verbindung scheidet sich in Gestalt feiner Nadelchen ab, die aus Benzin umkrystallisiert in hellroten Nadeln vom Schmp. 90° erhalten werden, die in den meisten organischen Lösungsmitteln spielend leicht löslich sind.

0.1345 g Subst.: 0.3177 g  $CO_2$ , 0.0589 g  $H_2O$ . — 0.1157 g Subst.: 13.5 ccm N (17°, 747 mm).  
 $C_9H_{10}N_2S_2$ . Ber. C 51.36, H 4.79, N 13.35. Gef. C 51.19, H 4.90, N 13.25.

In der früheren Arbeit des einen von uns (l. c.) wurde erwähnt, daß das Dithiooxanilsäureamid bei der Einwirkung von Ferricyankalium zu  $\frac{3}{4}$  in das zugehörige Nitril und zu  $\frac{1}{4}$  in das Amid übergeht. In der *o*-Tolylreihe führt diese Reaktion lediglich zum Nitril, welches so in einer Ausbeute von 90% zurückgehalten wird.

Benzoyl-*o*-tolyl-thiooxaminsäurenitril: Man benzoyliert das Nitril in soda-alkalischer Lösung und krystallisiert aus verd. Alkohol um. Es bildet bläulich rote Nadelchen vom Schmp. 103°.

0.1342 g Subst.: 0.3374 g  $CO_2$ , 0.0547 g  $H_2O$ . — 0.1304 g Subst.: 11.6 ccm N (14°, 754 mm).  
 $C_{16}H_{19}ON_2S$ . Ber. C 68.52, H 4.32, N 10.02. Gef. C 68.74, H 4.56, N 10.28.

*p*-Tolyl-thiooxaminsäurenitril,  $C_7H_7.NH.CO.CN$ ,

wird ebenso dargestellt wie die *o*-Verbindung. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert erhält man es in gelben, feinen Nadeln vom Schmp. 127—128°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie bei der *o*-Verbindung.

0.1487 g Subst.: 0.3348 g  $CO_2$ , 0.0601 g  $H_2O$ . — 0.1187 g Subst.: 17.1 ccm N (18°, 742 mm).  
 $C_9H_9N_3S$ . Ber. C 61.29, H 4.57, N 15.94. Gef. C 61.42, H 4.52, N 16.08.

*p*-Tolyl-thiooxamid,  $C_7H_7.NH.CO.NH_2$ .

Diese Verbindung wird ebenso dargestellt wie die *o*-Verbindung. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, erhält man sie in gelben Nadeln vom Schmp. 169°. In den organischen Lösungsmitteln löst sie sich etwas schwerer als das *o*-Amid. Die Lösung in Natronlauge ist fast farblos.

0.1568 g Subst.: 0.3204 g  $CO_2$ , 0.0751 g  $H_2O$ . — 0.1046 g Subst.: 13.6 ccm N (17°, 740 mm).  
 $C_9H_{10}N_2OS$ . Ber. C 55.61, H 5.19, N 14.46. Gef. C 55.74, H 5.36, N 14.65.

*p*-Tolyl-dithiooxamid,  $C_7H_7.NH.CO.S.NH_2$ ,

wie das *o*-Produkt dargestellt, krystallisiert aus verd. Alkohol in hellroten, bei 128° schmelzenden Nadelchen. Ferricyankalium erzeugt aus dieser Verbindung ebenso wie in der *o*-Reihe nur das Nitril.

0.1126 g Subst.: 0.2126 g  $CO_2$ , 0.0492 g  $H_2O$ . — 0.1326 g Subst.: 16.1 ccm N (18°, 742 mm).  
 $C_9H_{10}N_2S_2$ . Ber. C 51.36, H 4.79, N 13.35. Gef. C 51.51, H 4.89, N 13.62.

*p*-Tolyl-thiooxaminsäure-imidoäthyläther,  
 $C_7H_7.NH.CS.C:NH.O.C_2H_5$ .

Im Gegensatz zu den in der *o*-Reihe gemachten Beobachtungen läßt sich hier der salzsaure Imidoäther in einer Ausbeute von 60% der Theorie gewinnen, wenn man genau so verfährt wie bei dem Imidoäther der Phenylreihe beschrieben. Die Erscheinungen sind dieselben wie dort. Das salzsaure Salz schmilzt bei 166—167°.

0.1284 g Sbst.: 5.0 ccm  $n_{10}^{20}$ -AgNO<sub>3</sub>. —  $C_{11}H_{15}NO_2.SCl$ . Ber. Cl 13.7. Gef. Cl 13.8.

Der freie Imidoäther wird wie die entsprechende Phenylverbindung hergestellt. Durch Lösen in Alkohol und sofortiges Fällen mit Wasser wird er in feinen, gelben Nadelchen vom Schmp. 73° erhalten. Beim längeren Stehen oder beim Erwärmen der alkoholischen Lösung entsteht unter Ammoniakentwicklung der Ester. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist der Imidoäther leicht löslich.

0.1067 g Sbst.: 0.2320 g CO<sub>2</sub>, 0.0627 g H<sub>2</sub>O. — 0.1237 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 739 mm)  
 $C_{11}H_{14}ON_2S$ . Ber. C 59.14, H 6.35, N 12.64. Gef. C 59.32, H 6.57, N 12.67.

*p*-Tolyl-thiooxaminsäure-äthylester,  $C_7H_7.NH.CS.CO_2C_2H_5$ .

Am bequemsten erhält man die Verbindung durch Lösen des salzsauren Imidoäthers in Alkohol und Stehenlassen der Lösung, bis die Salmiakabscheidung beendet ist; beim Verdünnen mit Wasser fällt der Ester aus. Er schmilzt bei 82° und ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1456 g Sbst.: 0.3163 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O. — 0.1578 g Sbst.: 9.15 ccm N (17°, 740 mm).  
 $C_{11}H_{19}O_2NS$ . Ber. C 59.14, H 5.87, N 6.29. Gef. C 59.27, H 5.98, N 6.51.

*p*-Tolyl-thiooxaminsäure,  $C_7H_7.NH.CS.CO_2H$ .

Wenn man die Lösung des salzsauren Imidoäthers in Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, so geht er quantitativ in die Säure über, die beim Ansäuern der fast farblosen Lösung ausfällt. Zur Reinigung krystallisiert man sie aus Benzol um und erhält sie so in kleinen, gelben Nadelchen vom Schmp. 130°. In organischen Lösungsmitteln, außer in Benzol und Ligroin, ist die Säure leicht löslich.

0.1234 g Sbst.: 0.2511 g CO<sub>2</sub>, 0.0527 g H<sub>2</sub>O. — 0.1429 g Sbst.: 8.7 ccm N (14°, 748 mm).  
 $C_9H_9O_2NS$ . Ber. C 55.33, H 4.65, N 7.19. Gef. C 55.51, H 4.78, N 7.04.

Benzoyl-*p*-tolyl-thiooxaminsäurenitril, durch Benzoylieren des Nitrils in soda-alkalischer Lösung gewonnen, wird aus Alkohol in Form hellroter Nadeln vom Schmp. 123° erhalten. In den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1296 g Sbst.: 0.2976 g CO<sub>2</sub>, 0.0523 g H<sub>2</sub>O. — 0.1268 g Sbst.: 11.2 ccm N (14°, 748 mm).  
 $C_{16}H_{12}ON_2S$ . Ber. C 68.52, H 4.32, N 10.02. Gef. C 68.39, H 4.51, N 10.15.

*m*-Xylyl-thiooxaminsäurenitril,  $C_8H_9.NH.CS.CN$ .

Da die Reaktion bei Zimmertemperatur bis zu ihrer Vollendung mehrere Tage beansprucht, arbeitet man zweckmäßig unter Schütteln bei 30—35°. Das Nitril wird in einer Ausbeute von 95—98% in Gestalt gelber wolliger Nadelchen erhalten, welche bei 98° schmelzen, nachdem sie aus Benzol umkrystallisiert sind.

0.1230 g Sbst.: 0.2844 g CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O. — 0.1382 g Sbst.: 17.7 ccm N (15°, 755 mm).  
 — 0.2936 g Sbst.: 0.3618 g BaSO<sub>4</sub>.  
 $C_{10}H_{10}N_2S$ . Ber. C 63.08, H 5.30, N 14.76, S 16.85. Gef. C 62.95, H 5.54, N 14.83, S 16.92.

*m*-Xylyl-thiooxamid,  $C_8H_9.NH.CS.CO.NH_2$ .

Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 147°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie in den andern Reihen.

0.1456 g Sbst.: 0.3082 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O. — 0.1425 g Sbst.: 16.8 ccm N (15°, 755 mm).  
 $C_{10}H_{12}ON_2S$ . Ber. C 57.63, H 5.80, N 13.49. Gef. C 57.75, H 6.01, N 13.60.

*m*-Xylyl-dithiooxamid,  $C_8H_9.NH.CS.CS.NH_2$ .

Die mittels gelben Schwefelammoniums hergestellte, aus Benzol oder verd. Alkohol umkrystallisierte Verbindung bildet hellrote Nadelchen vom Schmp. 136°.

0.1157 g Sbst.: 0.2265 g CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O. — 0.1294 g Sbst.: 14.2 ccm N (15°, 755 mm).  
 $C_{10}H_{12}N_2S_2$ . Ber. C 53.50, H 5.39, N 12.52. Gef. C 53.42, H 5.50, N 12.71.

Benzoyl-*m*-xylyl-thiooxaminsäurenitril, aus Alkohol hellrote Nadeln vom Schmp. 104°.

$C_{17}H_{14}ON_2S$ . Ber. C 69.34, H 4.80, N 9.55. Gef. C 69.24, H 5.04, N 9.64.

$\alpha$ -Naphthyl-thiooxaminsäurenitril,  $C_{10}H_7.NH.CS.CN$ .

Die Umsetzung des Senföls mit dem Cyankalium wird in gelinder Wärme vorgenommen. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Nitril krystallisiert aus verd. Alkohol in glänzenden, hellroten Nadelchen vom Schmp. 136°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich außer in Benzin und Ligroin.

0.1273 g Sbst.: 0.3160 g  $CO_2$ , 0.0448 g  $H_2O$ . — 0.1326 g Sbst.: 14.9 ccm N (13°, 755 mm).

$C_{12}H_8N_2S$ . Ber. C 67.86, H 3.80, N 13.23. Gef. C 67.71, H 3.94, N 13.12.

$\alpha$ -Naphthyl-thiooxamid,  $C_{10}H_7.NH.CS.CO.NH_2$ .

Die Verseifung des Nitrils in der vorher beschriebenen Weise führt hier glatter zum Amid als bei den Benzolverbindungen. Man erhält das Amid in einer Menge von 95 % der Theorie. Es bildet gelbe bei 199° schmelzende Nadeln.

0.1049 g Sbst.: 0.2415 g  $CO_2$ , 0.0450 g  $H_2O$ . — 0.1194 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 750 mm)

$C_{12}H_{10}ON_2S$ . Ber. C 62.55, H 4.38, N 12.20. Gef. C 62.81, H 4.50, N 12.32.

$\alpha$ -Naphthyl-dithiooxamid,  $C_{10}H_7.NH.CS.CS.NH_2$ .

Aus verd. Alkohol oder Benzin rote Nadeln vom Schmp. 147°.

0.1369 g Sbst.: 0.2932 g  $CO_2$ , 0.0518 g  $H_2O$ . — 0.1259 g Sbst.: 12.6 ccm N (13°, 755 mm). — 0.2706 g Sbst.: 0.5183 g  $BaSO_4$ .

$C_{12}H_{10}N_2S_2$ . Ber. C 58.47, H 4.09, N 11.40, S 26.03. Gef. C 58.43, H 4.23, N 11.63, S 26.30.

Die Säure dieser Reihe konnte weder aus dem Amid noch über den Imidoäther erhalten werden.

Benzoyl- $\alpha$ -naphthyl-thiooxaminsäurenitril.

Die Benzoylierung wurde hier wie bei den entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe in Sodalösung vorgenommen. Sie lieferte das Benzoylprodukt in quantitativer Ausbeute als eine in Äther und Chloroform leicht, in Benzol und Eisessig schwerer, in Benzin und Ligroin schwerlösliche Substanz, die, aus Benzol umkrystallisiert, bläulich rote, bei 135° schmelzende Nadelchen bildet.

0.1400 g Sbst.: 0.3713 g  $CO_2$ , 0.0498 g  $H_2O$ . — 0.1386 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 742 mm). — 0.3825 g Sbst.: 0.2858 g  $BaSO_4$ .

$C_{19}H_{12}ON_2S$ . Ber. C 72.11, H 3.82, N 8.88, S 10.14. Gef. C 72.33, H 3.98, N 9.06, S 10.26.

Wird das Benzoylprodukt in dünner Schicht 2—3 Stdn. lang dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so wird es unter Entfärbung in das dimere Produkt übergeführt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man dieses in feinen farblosen Krystallen vom Schmp. 165—166°.

0.1424 g Sbst.: 0.3771 g  $CO_2$ , 0.0514 g  $H_2O$ . — 0.1382 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 742 mm). — 0.2849 g Sbst.: 0.2137 g  $BaSO_4$ .

$C_{19}H_{12}ON_2S$ . Ber. C 72.11, H 3.82, N 8.88, S 10.14. Gef. C 72.22, H 4.04, N 8.96, S 10.30.

Die Molekulargewichte beider Substanzen wurden durch die Siedepunktserhöhung in Chloroformlösung ermittelt.

Roter Körper. Ber. 316. Gef. 351, 328. — Weißer Körper. Ber. 632. Gef. 644, 676.

Zur Spaltung wurden beide Körper mit 20-proz. Natronlauge einige Zeit gekocht. Dabei wurden aus je 0.2 g an Benznaphtalid erhalten:

aus rotem Körper 0.1264 g, aus weißem Körper 0.1088 g, ber. 0.1564 g.

$\beta$ -Naphthyl-thiooxaminsäurenitril,  $C_{10}H_7.NH.CS.CN$ .

Auch hier wurde in gelinder Wärme gearbeitet. Die Verbindung bildet aus Alkohol krystallisiert gelbe wollige Nadelchen vom Schmp. 157°.

0.1342 g Sbst.: 0.3331 g  $CO_2$ , 0.0475 g  $H_2O$ . — 0.1568 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{12}H_8N_2S$ . Ber. C 67.86, H 3.80, N 13.23. Gef. C 67.72, H 3.96, N 13.45.

Weitere Umwandlungen des Nitrils wurden in der  $\beta$ -Naphthylreihe nicht vorgenommen, weil wir große Schwierigkeiten hatten, das erforderliche Ausgangsmaterial, das  $\beta$ -Naphthylsenfö in größerer Menge darzustellen. Während die Senföle der Benzolreihe sowie das  $\alpha$ -Naphthylsenfö durch Erhitzen der entsprechenden Diaryl-thioharnstoffe mit Phosphorsäure<sup>3)</sup> in guter Ausbeute erhältlich sind, versagte diese Methode beim  $\beta$ -Dinaphthyl-thioharnstoff fast vollständig. Besser konnte die Verbindung erhalten werden durch Einwirkung von Phosphorsäure auf den gemischten Phenyl- $\beta$ -naphthyl-thioharnstoff. Sie entsteht hier als Hauptprodukt neben dem Phenylsenfö, von dem es sich auf Grund seiner geringeren Löslichkeit trennen läßt.

## 2. Darstellung von Thiazol-Derivaten aus den Verbindungen der Thiooxaminsäure-Reihe durch Ferricyankalium.

Von den beschriebenen Thiooxaminsäure-Derivaten sind es allein die einfach geschwefelten Säureamide, welche durch Ferricyankalium in glatter Reaktion zu den entsprechenden Thiazol-Körpern oxydiert werden, während die anderen Körper wegen ihrer verhältnismäßig großen Zersetzlichkeit sich nicht für diese Reaktion geeignet erwiesen. Die auf diesem Wege erhaltenen Säureamide liefern bei der Verseifung die Carbonsäuren der Thiazole und diese beim Erhitzen allgemein die Thiazol-Basen selbst.

### 4-Methyl-benzthiazol-2-carbonsäureamid.

10 g *o*-Tolyl-thiooxamid werden in 25 ccm 20-proz. Natronlauge gelöst und unter gutem Rühren eine wäßrige Lösung von Ferricyankalium in beträchtlichem Überschuß zugegeben. Bald findet Trübung der Lösung und Abscheidung eines Niederschlages statt. Nach 10 Min. ist die Umsetzung vollendet. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man das Amid in farblosen Krystallen vom Schmp. 163°.

### 4-Methyl-benzthiazol-2-carbonsäure.

Die Verseifung des Amids geschieht durch Kochen mit 20-proz. Natronlauge bis zur Beendigung der Ammoniak-Entwicklung. Die Säure schmilzt bei 110—111°.

0.1284 g Sbst.: 0.2642 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O. — 0.1308 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 747 mm).  
C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 55.90, H 3.65, N 7.27. Gef. C 56.16, H 3.90, N 7.34.

### 6-Methyl-benzthiazol-2-carbonsäureamid,

aus verd. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet feinkrystallinische, farblose Nadeln vom Schmp. 243°.

0.1284 g Sbst.: 14.9 ccm N (12°, 752 mm).  
C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. N 14.61. Gef. N 14.87.

### 6-Methyl-benzthiazol-2-carbonsäure.

Beim Verseifen des Amids mit 20-proz. Natronlauge erhält man nach dem Abkühlen der Lösung eine Krystallisation glänzender Nadelchen, welche aus dem in Natronlauge fast unlöslichen Natriumsalz der Säure bestehen. Die Säure bildet feine Nadelchen, welche bei 110—111° unter Aufschäumen und Abgabe von Kohlensäure schmelzen.

0.1199 g Sbst.: 0.2465 g CO<sub>2</sub>, 0.0409 g H<sub>2</sub>O. — 0.1380 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 742 mm).  
— 0.3258 g Sbst.: 0.3977 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 55.90, H 3.65, N 7.27, S 16.59. Gef. C 56.08, H 3.82, N 7.29, S 16.76.

<sup>3)</sup> vergl. A. W. Hofmann, B. 15, 986 [1882].



Der Methyl ester der Säure konnte durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung nicht erhalten werden, da hierbei lediglich das in dem Alkohol unlösliche salzsaure Salz der Säure ausfällt. Da auch ein Versuch mit Dimethylsulfat nicht zum Ziele führte, wurde der Ester endlich aus dem Silbersalz der Säure durch Schütteln mit Jodmethyl und Ather hergestellt. Aus Wasser umkrystallisiert bildet er glänzende Nadelchen vom Schmp. 96°.

0.1099 g Sbst.: 0.2340 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 57.91, H 4.37. Gef. C 58.08, H 4.52.

### 6-Methyl-benzthiazol.

Diese Verbindung ist schon von A. W. Hofmann<sup>4)</sup> dargestellt worden. Wir erhielten sie durch Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt als ein bei 250° siedendes Öl.

0.1384 g Sbst.: 0.3270 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NS. Ber. C 64.38, H 4.73. Gef. C 64.45, H 4.96.

4,6-Dimethyl-benzthiazol-2-carbonsäureamid, Schmp. 192°.

4,6-Dimethyl-benzthiazol-2-carbonsäure, Schmp. 114°.

0.1105 g Sbst.: 0.2349 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O. — 0.1264 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 744 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 57.91, H 4.38, N 6.78. Gef. C 57.99, H 4.52, N 6.89.

α-Naphththiazol-2-carbonsäureamid, Schmp. 210°.

α-Naphththiazol-2-carbonsäure, Schmp. 129–130°.

0.1117 g Sbst.: 0.2581 g CO<sub>2</sub>, 0.0331 g H<sub>2</sub>O. — 0.1296 g Sbst.: 6.3 ccm N (13°, 752 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 62.86, H 3.08, N 6.13. Gef. C 63.04, H 3.31, N 6.34.

## 197. Arnold Reißert und Alfred Händler: Über die Einwirkung von Formaldehyd auf formylierte aromatische Amine und auf Isatin.

[Aus d. Marburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 26. April 1924.)

Wie Goldschmidt<sup>1)</sup> fand, entsteht bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Formanilid bei Gegenwart von Mineralsäuren eine amorphe Base, welche er als dimolekularen Anhydro-formamido-benzylalkohol (I) auffaßt. Wie wir fanden, ist Formaldehyd in wäßriger Lösung indifferent gegen Formanilid, arbeitet man dagegen in verd. Natronlösung, so findet bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Einwirkung statt, als deren Produkt eine nach folgender Gleichung gebildete Verbindung auftritt:  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CHO} + \text{CH}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CHO})\cdot\text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ; d. h. es reagieren 2 Mol. Formanilid mit 1 Mol. Formaldehyd unter Abspaltung einer Formylgruppe und Bildung eines monoformylierten Methylendianilins. Die abgespaltene Ameisensäure konnte durch ihre reduzierende Wirkung sowie quantitativ durch Titration der in der Reaktionsflüssigkeit unverbraucht gebliebenen Natronlauge nachgewiesen werden. Daß die Methylengruppe beiderseits an Stickstoff gebunden ist, geht daraus hervor, daß die Verbindung bei der Reduktion mit Na-Amalgam in Anilin, N-Methyl-anilin und Ameisensäure gespalten wird. Der Reaktionsverlauf ist daher wahrscheinlich der, daß zunächst ein Teil des Formanilids verseift wird, darauf das in Freiheit gesetzte Anilin in Anhydro-form-

<sup>4)</sup> B. 14, 492 [1881].

<sup>1)</sup> Ch. Z. 24, 97.