

Versuche, auf die gleiche Weise die Alkyl- bzw. Arylsulfonyl-thiosemicarbazide zu synthetisieren, schlugen fehl.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. R. SCHAAP für die Ausführung der Mikroanalysen.

Tab. 1. Acyl-isothiocyanate

Acylrest		Sdp. °C/Torr	<i>n</i>	Ausbeute %
Propionyl-	a	149–150	<i>n</i> ²⁰ 1.5152	60
Butyryl-	b	55–56/10	<i>n</i> ²⁰ 1.5087	54.2
Isobutyryl-	c	159–161	<i>n</i> ²⁰ 1.5075	49.5
Valeryl-	d	166–167	<i>n</i> ²⁰ 1.5040	61.8
Isovaleryl-	e	60–61/9	<i>n</i> ¹⁸ 1.5032	62.3
Caproyl-	f	89–90/9	<i>n</i> ²⁰ 1.5009	78.0
Önanthoyl-		119–120/12	<i>n</i> ²⁰ 1.5003	51.8
Capryloyl-		122–123/9	<i>n</i> ²⁰ 1.4930	65.8
n-Nonanoyl-		133–135/11	<i>n</i> ²³ 1.4985	62.3
n-Decanoyl-		130–131/3	<i>n</i> ²⁰ 1.4845	98.2
n-Undecanoyl-		143–144/4	<i>n</i> ²² 1.4899	56.8
n-Dodecanoyl-		153–154/5	<i>n</i> ²⁰ 1.4892	57.1
n-Tetradecanoyl-		175–177/5	<i>n</i> ²⁰ 1.4898	41.3
n-Hexadecanoyl-	h	183–185/3 (Zers.)	Die beiden Verbindungen wurden nicht isoliert	
n-Octadecanoyl-	i			
Trimethylacetyl-		163–166	<i>n</i> ²⁰ 1.5020	50.2
α,α-Dimethyl-butyryl-		69–70/10	<i>n</i> ²⁰ 1.5010	54.8
α,α-Dimethyl-valeryl-		84–85/11	<i>n</i> ²⁰ 1.4960	72.0
DL-α-Methyl-valeryl-		78–79/11	<i>n</i> ²⁷ 1.4940	63.9
DL-α-Äthyl-caproyl-		101–102/10	<i>n</i> ²⁰ 1.4940	45.0
n-Penten-(2)-oyl-(1)-		86–88/10	<i>n</i> ²⁸ 1.5440	74.8
n-Hexen-(2)-oyl-(1)-		99–100/10	<i>n</i> ²² 1.5410	76.6
Isohexen-(2)-oyl-(1)-		92–94/10	<i>n</i> ²³ 1.5398	69.0
n-Hepten-(2)-oyl-(1)-		110–111/10	<i>n</i> ²⁰ 1.5308	57.5
n-Octen-(2)-oyl-(1)-		112/5	<i>n</i> ²⁰ 1.5249	52.5
n-Nonen-(2)-oyl-(1)-		108–109/2	<i>n</i> ²⁰ 1.5258	55.0
n-Decen-(2)-oyl-(1)-		128–129/3	<i>n</i> ²¹ 1.5250	64.4
n-Undecen-(2)-oyl-(1)-		130–132/2	<i>n</i> ²⁴ 1.5190	29.4
n-Tridecen-(2)-oyl-(1)-		159–161/2	<i>n</i> ²⁸ 1.5033	45.5
2-Äthyl-hexen-(2)-oyl-(1)-		116–117/10	<i>n</i> ²⁴ 1.5324	83.0
4-Methyl-hepten-(2)-oyl-(1)-		123–124/12	<i>n</i> ²² 1.5285	79.1
Sorbyl-		70/1	—	70.0
Octadecen-(9)-oyl-(1)-		wurde nicht destilliert		
Octadecin-(9)-oyl-(1)-		wurde nicht destilliert		
Isonicotinoyl-		wurde nicht destilliert		
Nicotinoyl-		106/1	<i>n</i> ²⁰ 1.6421	62.0
Pyridin-dicarboyl-(2.6)-		wurde nicht destilliert		
Furanoyl-	j	109–110/9	<i>n</i> ²¹ 1.6326	31.2
β-Furyl-acryloyl-		116–117/1	—	63.9
β-Thienyl-acryloyl-		150–151/3	—	44.0
4-Methoxy-benzoyl-	k	169–170/10	<i>n</i> ²⁴ 1.6510	82.1
3.4.5-Trimethoxy-benzoyl-		Schmp. 64.2 150–153/6	—	78.1
Tricyclenoyl-		113–114/3	<i>n</i> ²⁰ 1.5616	64.0
Phenyl-acetyl-		129–130/10	<i>n</i> ²⁰ 1.5943	41.9
β-Phenyl-propionyl-		148–150/10	<i>n</i> ²⁰ 1.5840	53.9
γ-Phenyl-butyryl-		130–131/4	<i>n</i> ²⁰ 1.5748	82.5
β,β-Diphenyl-acryloyl-		wurde nicht destilliert		

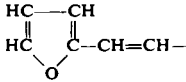
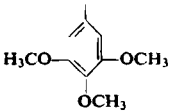

Die Verbindungen a bis k wurden bereits beschrieben³⁾.

³⁾ A. E. DIXON und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 67, 1040 [1895]; 69, 855, 1593 [1896]; 75, 375 [1899]; 85, 807 [1904]; 93, 696 [1908]; I. B. DOUGLASS und F. B. DAINS, J. Amer. chem. Soc. 56, 719, 1408 [1934].

Tab. 2. 1-Isonicotinoyl-4-acyl-thiosemicarbazide,
 $\text{NC}_5\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}$

R	Lösungsm.	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel Mol.-Gew.	Analysenwerte	
					C	H
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$	A.	162.2	60.5	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (252.3)	Ber. 47.66 Gef. 47.85	4.80 4.95
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_2-$	A.	163	50.0	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (266.3)	Ber. 49.61 Gef. 49.43	5.28 5.22
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-$	A.	131.4	71.0	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (266.3)	Ber. 49.61 Gef. 49.96	5.28 5.40
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_3-$	Ä.	164.8	58.2	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (280.3)	Ber. 51.42 Gef. 51.05	5.71 5.75
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-$	A.	162–163	52.7	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (280.3)	Ber. 51.42 Gef. 51.50	5.71 5.76
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_4-$	A.	133.8	46.6	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (294.4)	Ber. 53.06 Gef. 52.95	6.15 6.14
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_5-$	A.	155.8	44.4	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (308.4)	Ber. 54.54 Gef. 54.38	6.49 6.46
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_6-$	A.	124	57.8	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (322.4)	Ber. 55.95 Gef. 56.22	6.89 6.95
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_7-$	A.	103	59.0	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (336.4)	Ber. 57.19 Gef. 57.10	7.20 7.32
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_8-$	A.	117.8	60.9	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (350.5)	Ber. 58.33 Gef. 58.65	7.49 7.73
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_9-$	A.	127	37.5	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (364.5)	Ber. 59.39 Gef. 59.47	7.75 7.58
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_{10}-$	A.	124	63.5	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (378.5)	Ber. 60.31 Gef. 59.97	7.99 7.89
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_{12}-$	A.	112.8	65.2	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (406.6)	Ber. 62.03 Gef. 61.36	8.43 8.35
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_{14}-$	A.	126.8	49.5	$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (434.6)	Ber. 63.59 Gef. 63.54	8.82 8.69
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_{16}-$	M.	129	60.0	$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (462.7)	Ber. 64.90 Gef. 64.61	9.15 9.13
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-$	X.	132–133	64.1	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (280.4)	Ber. 51.42 Gef. 51.38	5.75 5.62
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	X.	145.4	66.6	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (294.4)	Ber. 53.06 Gef. 52.58	6.16 5.55
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	X.	116	67.0	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (308.4)	Ber. 54.54 Gef. 54.59	6.53 6.60
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	B.	160.8	40.0	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (294.4)	Ber. 53.11 Gef. 53.09	6.17 6.12
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$	A.	168.2	74.9	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (322.4)	Ber. 55.95 Gef. 55.76	6.89 6.79
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	M. u. W.	180–181	51.0	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (278.3)	Ber. 51.84 Gef. 51.80	5.08 5.18
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	M. u. W.	156	45.7	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (292.4)	Ber. 53.47 Gef. 53.68	5.51 5.88
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	M. u. W.	182	45.0	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (292.4)	Ber. 53.47 Gef. 53.08	5.51 5.18
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_3-\text{CH}=\text{CH}-$	A.	134.8	61.5	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (306.4)	Ber. 54.90 Gef. 54.65	5.92 5.85
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_4-\text{CH}=\text{CH}-$	A.	140.2	51.4	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (320.4)	Ber. 56.21 Gef. 56.15	6.29 6.25
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_5-\text{CH}=\text{CH}-$	A.	139.6	56.0	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (334.4)	Ber. 57.48 Gef. 57.45	6.63 6.66
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_6-\text{CH}=\text{CH}-$	M. u. W.	98–99	40.0	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (348.4)	Ber. 58.67 Gef. 58.53	6.95 6.94
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_7-\text{CH}=\text{CH}-$	M. u. W.	125	50.0	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (362.5)	Ber. 59.66 Gef. 59.91	7.23 6.84
$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_9-\text{CH}=\text{CH}-$	A.	139.6	54.3	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (390.5)	Ber. 61.59 Gef. 61.20	7.75 7.53

Tab. 3. 1-[Bis-(*p*-chlor-phenyl)-acetyl]-4-acyl-thiosemicarbazide,
 (Cl-C₆H₄)₂CH-CO-NH-NH-CS-NH-CO-R

R	Lösungsm.	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel Mol.-Gew.	Analysenwerte C H
	A. u. D.	202.8	62.5	C ₂₂ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃ S (474.4)	Ber. 55.70 3.61 Gef. 56.22 3.94
(C ₆ H ₅) ₂ C=CH-	M. u. DMF.	205.0	54.6	C ₃₀ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ O ₂ S (560.5)	Ber. 64.28 4.14 Gef. 63.97 4.13
	A.	185.8	66.8	C ₂₃ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ O ₅ S (548.4)	Ber. 54.75 4.23 Gef. 55.16 4.23
	DMF. u. W.	236.5	53.4	C ₃₇ H ₂₇ Cl ₄ N ₇ O ₄ S ₂ (839.6)	Ber. 52.92 3.24 Gef. 52.40 3.22
C ₆ H ₅ -CH ₂ -	M.	167.2	82.5	C ₂₃ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ S (472.4)	Ber. 58.47 4.05 Gef. 58.72 4.07
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -	A.	171.6	61.7	C ₂₄ H ₂₁ Cl ₂ N ₃ O ₂ S (486.4)	Ber. 59.26 4.36 Gef. 58.93 4.61

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Acyl-isothiocyanate: 1 Mol frisch dest. *Acylchlorid* und 0.6 Mol *Bleirhodanid* werden in ca. 300 ccm wasserfreiem Benzol (andere Kohlenwasserstoffe, z. B. Heptan, Toluol oder Xylol, können auch verwendet werden) unter Rühren 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt.

Anschließend filtriert man die Bleisalze ab und arbeitet das Filtrat durch fraktionierte Destillation auf.

1-Isonicotinoyl-4-acyl-thiosemicarbazide: 0.1 Mol *INH*, gelöst in ca. 150 ccm heißem Äthanol, Dioxan oder Acetonitril, wird tropfenweise entweder mit dem reinen oder aber mit einer Lösung des *Acyl-isothiocyanates* (0.1 Mol) versetzt. Meist tritt in der Siedehitze Kristallisation ein, andernfalls läßt man erkalten und zieht das Lösungsmittel unter vermind. Druck ab und kristallisiert den Rückstand aus den in Tab. 2 angegebenen Flüssigkeiten um.