

Verfahren: Es wird nach der aufsteigenden Zylindermethode ohne vorherige Sättigung gearbeitet. Temperatur: $20 \pm 2^\circ$. Laufzeit, Laufstrecke: 2 Std., 20 cm. Nachweis: Das PC wird mit einer 0,2proz. Lösung von Fluorescein-Quecksilberacetat in nNaOH besprüht¹⁰⁾ — rote Flecke auf gelbrotem Grund, bei Betrachtung im UV-Licht violette Flecke auf gelbem Grund.

¹⁰⁾ H. Brückner, D. Göckeritz und R. Pohloudek-Fabini, J. Chromatogr. (Amsterdam) 22, 490 (1966).

Anschrift: Prof. Dr. R. Pohloudek-Fabini, 22 Greifswald, Ludwig-Jahn-Str. 17.

[Ph 649]

M. Selchau und R. Pohloudek-Fabini

1,2,4-Benzodithiazine — Reaktionsprodukte aus o-rhodanierten Arylisothiocyanaten und sekundären Aminen

38. Mitt.: Über organische Rhodanverbindungen*)

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

(Eingegangen am 1. Oktober 1968)

Es wird über die Synthese von substituierten 1,2,4-Benzodithiazinen berichtet. Diese neuen heterocyclischen Verbindungen lassen sich unter Elimination von Schwefel in die entsprechenden Benzthiazole überführen.

1,2,4-Benzodithiazines — Reaction Products from o-rhodanated Arylisothiocyanates and secondary Amines

The synthesis of substituted 1,2,4-benzodithiazines is reported. These new heterocyclic compounds can be transferred under elimination of sulphur into the corresponding benzthiazoles.

Arylisothiocyanate, die in o-Stellung eine Rhodangruppe enthalten^{1) 2)}, geben nicht die üblichen Reaktionen mit Ammoniak, primären Aminen und Phenylhydrazinen¹⁾. Es entstehen dabei die entsprechenden 2-Aminobenzthiazole neben anderen Umsetzungsprodukten.

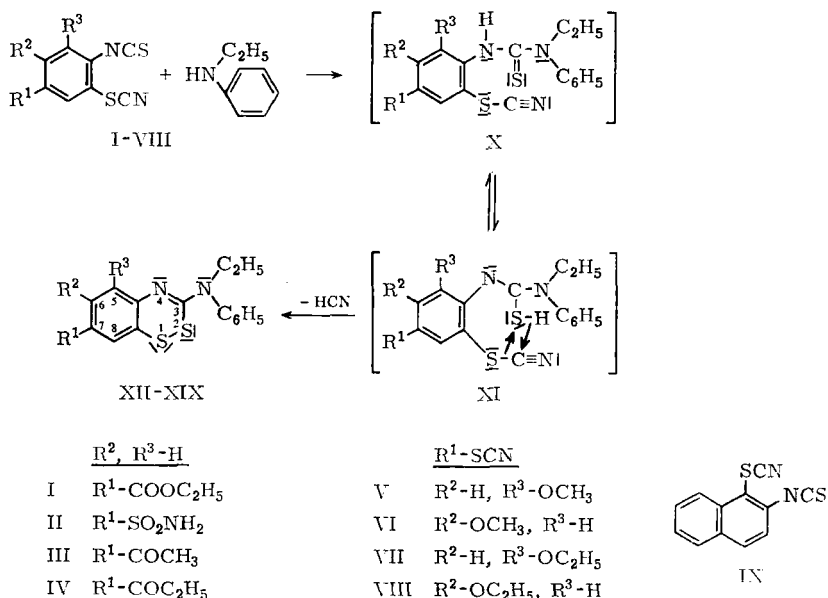
*) 37. Mitt.: R. Pohloudek-Fabini und M. Selchau, Arch. Pharmaz. 302, 511 (1969).

¹⁾ R. Pohloudek-Fabini und F. Friedrich, Arch. Pharmaz. 298, 51 (1965).

²⁾ M. Selchau und R. Pohloudek-Fabini, Arch. Pharmaz. 302, 504 (1969).

Umsetzungen mit Äthylanilin

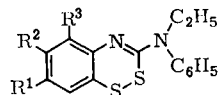
Besonders interessant erwies sich das Verhalten dieser Arylisothiocyanate gegenüber sekundären Aminen. Beim Zusammengeben acetonischer Lösungen der o-rhodanierten Isothiocyanate mit sekundären Aminen, im besonderen Äthylanilin färbte sich schon nach kurzer Zeit die Lösung intensiv gelb und es trat Cyanwasserstoff-Entwicklung ein, später schieden sich gelb- bis orangegefärbte Nadeln ab. Molekulargewichtsbestimmung³⁾ 4) und Elementaranalyse ergaben, daß sich je ein Molekül Isothiocyanat und Äthylanilin unter Abspaltung von Cyanwasserstoff zu- sammengelagert haben mußten. Wir nehmen folgenden Verlauf an:



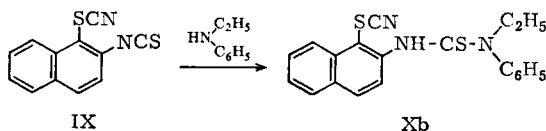
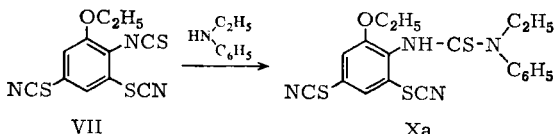
Die Isothiocyanate I—IX reagieren in erster Stufe mit dem Äthylanilin in bekannter Weise zu den entsprechenden Thioharnstoffen X, deren in tautomerem Gleichgewicht stehende Isoformen XI sich sofort unter Abspaltung von Cyanwasserstoff zu substituierten 3-Äthylphenylamino-1,2,4-benzodithiazinen XII bis XIX (Tab. 1) bzw. bei IX zum entsprechend 3-substituierten Naphtho-(2,1;-e)-1,2,4-dithiazin (XX) cyclisieren. Die Thioharnstoffe sind als instabile Zwischenstufen anzusehen und konnten nur aus VII und IX isoliert werden.

³⁾ K. Rast, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1979 (1921/22).

⁴⁾ K. Rast, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1051, 3727 (1922).

Tabelle 1
3-Äthylphenylamino-1,2,4-benzodithiazine

	R ¹ R ² R ³	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. °	Elementaranalyse N S	
XII	-COOC ₂ H ₅ -H -H	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (358,5)	117—118 (Benzin 50—70°)	Ber.: 7,82 Gef.: 7,81	17,90 17,65
XIII	-SO ₂ NH ₂ -H -H	C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₂ S ₂ (365,5)	207—210 (u. Umlag.) (Äthanol)	Ber.: 11,50 Gef.: 11,42	26,32 26,37
XIV	-COCH ₃ -H -H	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ OS ₂ (328,5)	135—137 (Benzin 50—70°)	Ber.: 8,53 Gef.: 8,72	19,52 19,72
XV	-COC ₂ H ₅ -H -H	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ OS ₂ (342,5)	124—126 (Äthanol)	Ber.: 8,21 Gef.: 7,90	18,72 19,03
XVI	-SCN -H -OCH ₃	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ OS ₂ (373,5)	104—106 (Benzin 50—70°)	Ber.: 11,25 Gef.: 11,22	25,75 25,35
XVII	-SCN -OCH ₃ -H	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ OS ₂ (373,5)	132—135 (Cyclohexan)	Ber.: 11,25 Gef.: 11,39	25,75 25,82
XVIII	-SCN -H -OC ₂ H ₅	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS ₂ (387,6)	110—112 (Cyclohexan)	Ber.: 10,84 Gef.: 10,40	24,82 25,00
XIX	-SCN -OC ₂ H ₅ -H	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS ₂ (387,6)	118—121 (Cyclohexan)	Ber.: 10,84 Gef.: 11,09	24,82 24,90



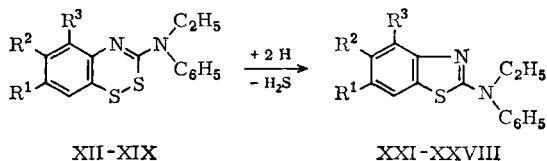
Sie stellen beide farblose kristalline Verbindungen dar, die sich schon beim Umkristallisieren teilweise zu den Endprodukten und Cyanwasserstoff zersetzen. Umkristallisation war jedoch nicht notwendig, da die Thioharnstoffe aus der acetonischen Lösung in relativ großer Reinheit ausfielen und nach dem Waschen mit

Aceton analysenreine Produkte ergaben. Bemerkenswert ist hierbei, daß die Reaktion in der Lösung teilweise auch weiterging, was sich in der üblichen Gelbfärbung und dem entweichenden Cyanwasserstoff äußerte. Es konnten auch nicht in allen Fällen aus diesen beiden Isothiocyanaten Xa und Xb isoliert werden, oftmals entstand sofort XVIII bzw. XX. Dieser Umstand scheint in den wechselnden Reinheitsgraden unserer Isothiocyanate begründet zu sein. Erhitzten wir die Reaktionsansätze kurze Zeit, erhielten wir in jedem Fall nur die gelbgefärbten Endprodukte.

Der Beweis für die Thioharnstoffstruktur von Xa und Xb wurde auch durch die IR-Spektren erbracht. Da sie noch eine NH-Gruppierung besitzen, mußten im Spektrum deren Deformations- und Valenzschwingung sichtbar sein (Xa: δ -NH 1527 cm^{-1} , ν -NH 3315 cm^{-1} ; Xb: δ -NH 1512 cm^{-1} , ν -NH 3340 cm^{-1}). Zum anderen war die Bande der intakten SCN-Gruppe in beiden Fällen sichtbar (2165 bzw. 2154 cm^{-1}).

1,2,4-Benzodithiazine, Naphtho-(2,1-e)-1,2,4-dithiazine bzw. ein 1,2,4-Dithiazin überhaupt sind unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Dagegen berichtet Dixit⁶⁾ 7) über 3,5-disubstituierte Imino-1,2,4-dithiazolidine. Über die Beständigkeit des 1,2,4-Dithiazolidin-Ringsystems macht er keine Angaben, lediglich, daß sich einige in heißem Alkali zu Cyancarbamid und elementarem Schwefel zersetzen. Fanghänel⁸⁾ synthetisierte erstmals 5,6-disubstituierte 3-Alkylmercapto-1,4,2-dithiazine, die beim Erhitzen auf 160 – 180° Ringverengung zu 3-Alkylmercaptoisothiazolen erleiden.

Bei der Überprüfung der chemischen Eigenschaften der von uns synthetisierten neuen Verbindungsklasse stellte sich heraus, daß sie gegenüber Reduktionsmitteln relativ instabil ist. Die aus den Reduktionsreaktionen resultierenden Substanzen waren im Gegensatz zu den Benzodithiazinen farblos, daneben entstand in allen Fällen Schwefelwasserstoff. Am besten bewährte sich als Reduktionsmittel Natriumthiosulfat und essigsäures Milieu, doch auch mit anderen Reagenzien wie Natriumsulfit, Natriumsulfid, Kaliumcyanid, Natriumamalgam, Natriumalkoholat wurden unter Schwefelwasserstoffentwicklung die gleichen farblosen Verbindungen erhalten. Auch beim Kochen alkoholischer Lösungen mit Bleiacetat entstanden unter Abscheidung von Bleisulfid die gleichen Verbindungen:



⁶⁾ S. N. Dixit, J. Indian chem. Soc. **39**, 407 (1962).

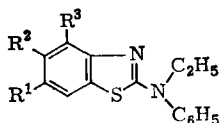
⁷⁾ S. N. Dixit, J. Indian chem. Soc. **40**, 153 (1963).

⁸⁾ E. Fanghänel, Z. Chem. **5**, 386 (1965).

Aus XII—XIX bzw. XX entstehen durch Einwirkung von Reduktionsmitteln unter Eliminierung von Schwefelwasserstoff die entsprechenden substituierten 2-Äthylphenylaminobenzthiazole XXI—XXVIII (Tab. 2) bzw. 2-Äthylphenylaminonaphthothiazol-(2,1:d) XXIX. Erwärmten wir dagegen die Benzodithiazine kurze Zeit in verd. Salzsäure, entstanden ebenfalls die Benzthiazole, jedoch wurde der Schwefel in elementarer Form abgeschieden.

Tabelle 2

2-Äthylphenylaminobenzthiazole

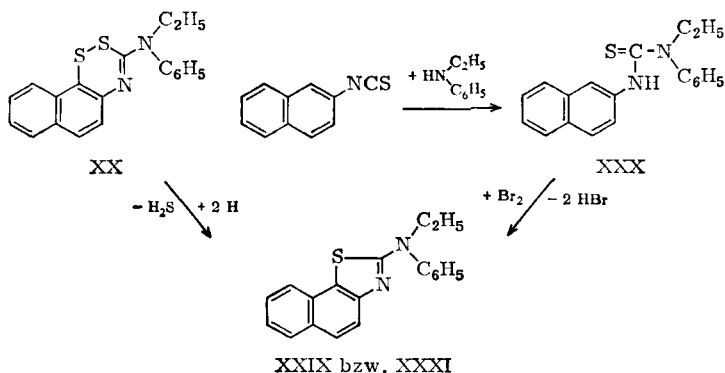


	R ¹ R ² R ³	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. °	Elementaranalyse N S	
XXI	-COOC ₂ H ₅	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (326,4)	112—113 (Benzin 50—70°)	Ber.: 8,58	9,83
	-H			Gef.: 8,24	9,70
	-H				
XXII	-SO ₂ NH ₂	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (333,4)	257—258 (Äthanol)	Ber.: 12,60	19,23
	-H			Gef.: 12,80	18,83
	-H				
XXIII	-COCH ₃	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ OS (296,4)	97—98 (Benzin 50—70°)	Ber.: 9,79	10,82
	-H			Gef.: 9,30	10,30
	-H				
XXIV	-COC ₂ H ₅	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ OS (310,4)	92—93,5 (Benzin 50—70°)	Ber.: 9,03	10,33
	-H			Gef.: 8,86	10,22
	-H				
XXV	-SCN	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ OS ₂ (341,5)	103—105 (Cyclohexan)	Ber.: 12,30	18,78
	-H			Gef.: 12,17	18,60
	-OCH ₃				
XXVI	-SCN	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ OS ₂ (341,5)	124—125 (Cyclohexan)	Ber.: 12,30	18,78
	-OCH ₃			Gef.: 12,00	18,66
	-H				
XXVII	-SCN	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS ₂ (355,5)	104—105,5 (Äthanol)	Ber.: 11,82	18,04
	-H			Gef.: 11,70	18,28
	-OC ₂ H ₅				
XXVIII	-SCN	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS ₂ (355,5)	152—154,5 (Äthanol)	Ber.: 11,82	18,04
	-OC ₂ H ₅			Gef.: 11,61	18,18
	-H				

Des öfteren erhielten wir bei unseren Umsetzungen der Isothiocyanate mit Äthylanilin Benzodithiazine und Benzthiazole nebeneinander, was leicht an dem Vorhandensein von farblosen neben gelben Kristallen erkennbar war, zum anderen

konnten sie papierchromatographisch getrennt werden. Demnach ist also durch Einflüsse wie Licht, Temperatur und Lösungsmittel eine Ringverengung unter einfacher Elimination von Schwefel möglich, da das Benzthiazol-Ringsystem bedingt durch seine 10 π -Elektronen und damit seinen heteroaromatischen Charakter wesentlich stabiler ist als das Benzodithiazin-Ringsystem, das 12 π -Elektronen besitzt und den Heteroolefinen zuzuordnen ist.

Ähnliche Beobachtungen machten *Bohlmann*⁹⁾, vor allem jedoch *Schroth*¹⁰⁾ an 1,2-Dithiinen. *Schroth* beschreibt sie als 8 π -Elektronensysteme von Heteroolefin-Charakter, die äußerst leicht, besonders durch Temperatur-Einwirkung oder UV-Licht, unter Abspaltung von Schwefel in das Thiophen-Ringsystem übergehen. XXI—XXVIII bzw. XXIX konnten von uns eindeutig als solche identifiziert werden, da sie auch auf anderem Wege synthetisch zugänglich sind. So erwies sich die aus XX durch Reduktion entstandene Verbindung XXIX identisch mit aus N-Äthyl-N-phenyl-N-naphthyl(2)-thioharnstoff (XXX) und Brom nach *Hugershoff*^{11) 12)} synthetisiertem XXXI (keine Schmelzpunktsdepression, vollkommene Übereinstimmung der IR-Spektren):



Da sich 1,2-Dithiine mit Wasserstoffperoxid zu Butadien-1,4-disulfonsäuren oxydieren lassen¹⁰⁾, überprüften wir diese Reaktion an den 1,2,4-Benzodithiazinen. Mit Oxydationsmitteln wie Wasserstoffperoxid oder Phthalomonopersäure trat jedoch keine Reaktion ein, während es bei Einsatz von stärkeren Oxydationsmitteln wie Kaliumpermanganat oder Salpetersäure zu einer langsamen aber vollständigen Zersetzung der Substanzen kam.

⁹⁾ F. Bohlmann und K. M. Kleine, Chem. Ber. 98, 3081 (1965).

¹⁰⁾ W. Schroth, F. Billig und G. Reinhold, Angew. Chem. 79, 685 (1967).

¹¹⁾ A. Hugershoff, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3130 (1901).

¹²⁾ A. Hugershoff, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3121 (1903).

Wir versuchten, die Disulfid-Gruppierung in den 1,2,4-Benzodithiazinen infrarot spektroskopisch nachzuweisen, können jedoch keine exakten Aussagen machen, da die –S–S–Absorption im IR-Spektrum bekanntlich weder ausreichend lagekonstant noch von bedeutender Intensität ist^{13–16}).

Die IR-Spektren unserer 1,2,4-Benzodithiazine unterscheiden sich in dem für die –S–S–Schwingung zu vermutenden Bereich nur wenig von denen der entsprechenden Benzthiazole. Jedoch zeichnen sich in den IR-Spektren einiger Verbindungen im Bereich von 600–700 cm⁻¹ deutlich 2 bis 3 Banden ab, die bei den entsprechenden Benzthiazolen fehlen und unter denen die –S–S–Absorption zu vermuten ist.

Umsetzungen mit p-Bromäthylanilin

In gleicher Weise wie Äthylanilin reagiert das p-Bromäthylanilin mit o-rhodanierten Isothiocyanaten. Dabei zeigte sich, daß die Reaktionsfähigkeit des p-Bromäthylanilins etwas geringer ist, so daß wir die Reaktionsansätze kurz erhitzen und längere Zeit stehenlassen mußten. Das ist begründet durch den vom ringständigen Brom-Atom verursachten –I-Effekt, der eine Abschwächung der Basizität der Aminogruppe und damit eine geringere Reaktionsfähigkeit bewirkt. Die als instabile Zwischenstufen anzusehenden Thioharnstoffe konnten auch hier nur aus den Isothiocyanaten VII und IX erhalten werden. Im Gegensatz zum Äthylanilin, bei dem wir zur Darstellung der Thioharnstoffe das Reaktionsgemisch keinen erhöhten Temperaturen aussetzen durften, da dann sofort Ringschluß stattfand, war beim p-Bromäthylanilin kurzes Sieden im Wasserbad notwendig (2–3 Min.). Die 3-(4-Bromphenyläthylamino)-1,2,4-benzodithiazine XXXII–XXXIX (Tab. 3) sowie das aus IX entstandene entsprechend 3-substituierte Naphtho-(2,1:e)-1,2,4-dithiazin XL zeigen die gleichen wie beim Äthylanilin beschriebenen Eigenschaften. So gilt auch bezüglich der leichten Umwandlung der 1,2,4-Benzodithiazine zu den entsprechenden Benzthiazolen das dort Gesagte.

Bei der Untersuchung, inwiefern sich die Bildung von 1,2,4-Benzodithiazinen bzw. der Naphtho-(2,1:e)-1,2,4-dithiazine aus o-rhodanierten Isothiocyanaten verallgemeinern läßt, stellten wir fest, daß auch andere sekundäre Amine z. B. Methyl-anilin, Piperidin und Diäthylamin in analoger Weise wie Äthylaniline diese neuen Heterocyklen bilden. Diäthylamin verursacht dabei jedoch, sicher auf Grund seiner erhöhten Basizität, unkontrollierbare Nebenreaktionen.

¹³) I. F. Trotter und H. W. Thompson, J. chem. Soc. (London) 1946, 481.

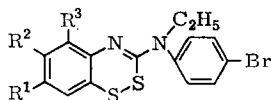
¹⁴) L. Schotte, Ark. Kemi 9, 299, 309 (1956).

¹⁵) L. J. Bellamy, Organic Sulfur Compounds 1, 47 (1961).

¹⁶) F. Feher und B. Degen, Angew. Chem. 79, 689 (1967).

Tabelle 3

3-(4-Bromphenyläthylamino)-1,2,4-benzodithiazine



	R ¹ R ² R ³	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. °	Elementaranalyse N Br	
XXXII	-COOC ₂ H ₅ -H -H	C ₁₈ H ₁₇ BrN ₂ O ₂ S ₂ (437,4)	85—90	Ber.: 6,41 Gef.: 6,63	18,27 18,31
XXXIII	-SO ₂ NH ₂ -H -H	C ₁₅ H ₁₄ BrN ₃ O ₂ S ₃ (444,4)	205—210 (u. Umlag.)	Ber.: 9,45 Gef.: 9,30	17,98 18,40
XXXIV	-COCH ₃ -H -H	C ₁₇ H ₁₆ BrN ₂ OS ₂ (407,4)	134—136	Ber.: 6,88 Gef.: 6,65	19,62 19,81
XXXV	-COC ₂ H ₅ -H -H	C ₁₈ H ₁₇ BrN ₂ OS ₂ (421,4)	130—132	Ber.: 6,64 Gef.: 6,50	18,96 19,20
XXXVI	-SCN -H -OCH ₃	C ₁₇ H ₁₄ BrN ₃ OS ₃ (452,4)	143—147	Ber.: 9,29 Gef.: 9,34	17,66 17,47
XXXVII	-SCN -OCH ₃ -H	C ₁₇ H ₁₄ BrN ₃ OS ₃ (452,4)	137—140	Ber.: 9,29 Gef.: 9,17	17,66 17,58
XXXVIII	-SCN -H -OC ₂ H ₅	C ₁₈ H ₁₆ BrN ₃ OS ₃ (466,4)	150—151	Ber.: 9,01 Gef.: 9,07	17,13 17,58
XXXIX	-SCN -OC ₂ H ₅ -H	C ₁₈ H ₁₆ BrN ₃ OS ₃ (466,4)	122—124	Ber.: 9,01 Gef.: 8,77	17,13 17,23

Beschreibung der Versuche*)

Umsetzungen mit Äthylanilin

Xa

2,9 g (0,01 Mol) VII werden in ungefähr 50 ml Aceton gelöst, 1,2 g Äthylanilin hinzugefügt und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit Aceton gewaschen und auf Tonscherben getrocknet. Farblose Nadeln. Schmp. 130—134° (Zers.), Ausbeute 1,5 g (52% d. Th.).

C₁₉H₁₈N₄OS₃ (414,6)

Ber.: N 13,51

S 23,20

Gef.: N 13,67

S 23,50

*) Die Schmp. wurden mit dem Mikroheiztisch „Boetius“ ermittelt. Die IR-Spektren wurden am UR 10 Carl Zeiss Jena in KBr aufgenommen.

Xb

2,4 g (0,01 Mol) IX werden in 50 ml Aceton gelöst, 1,2 g Äthylanilin hinzugefügt und die Mischung 2 Tage bei 0° stehengelassen. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit Aceton gewaschen und auf Tonscherben getrocknet. Farblose Nadeln. Schmp. 123—125° (Zers.), Ausbeute 1,1 g (46% d. Th.).

$C_{20}H_{17}N_3S_2$ (363,5)	Ber.: N 11,56	S 17,65
	Gef.: N 11,65	S 17,36

XII—XX

0,01 Mol der Isothiocyanate I—IX werden in einer ausreichenden Menge Aceton (ungefähr 50 ml) gelöst, 1,2 g Äthylanilin hinzugefügt und die Mischung bei Raumtemperatur eintrocknen gelassen (Cyanwasserstoff-Entwicklung!). Der gelbe kristalline Rückstand wird unter Kohlezusatz umkristallisiert (XII—XIX s. Tab. 1). XX — Gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 93—95°.

$C_{19}H_{16}N_2S_2$ (336,5)	Ber.: N 8,32	S 19,06
	Gef.: N 8,20	S 19,31

XXI—XXIX

Jeweils 0,005 Mol von XII—XX werden unter Erwärmen in Äthanol (ungefähr 75 ml) gelöst, 10 ml einer 10proz. Natriumthiosulfat-Lösung hinzugefügt (eine dabei eventuell auftretende Trübung bleibt unberücksichtigt) und mit 10 ml Essigsäure (30%) versetzt. Es tritt Entfärbung und Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein. Die Mischung verdünnt man mit 200 ml Wasser, trennt den Niederschlag ab und kristallisiert um (XXI—XXVIII s. Tab. 2). XXIX — Farblose Prismen aus Äthanol, Schmp. 76—78°.

$C_{19}H_{16}N_2S$ (304,4)	Ber.: N 9,21	S 10,53
	Gef.: N 9,08	S 10,55

XXX

18,5 g (0,1 Mol) β -Naphthylisothiocyanat¹⁷⁾ löst man unter Erwärmen in 200 ml Äthanol, fügt 12 g Äthylanilin hinzu und läßt 24 Std. zur Auskristallisation stehen. Farblose Körner aus Äthanol, Schmp. 132—135°, Ausbeute 21 g (69% d. Th.).

$C_{19}H_{15}N_2S$ (306,4)	Ber.: N 9,15	S 10,46
	Gef.: N 9,24	S 10,33

XXXI

10 g (0,033 Mol) XXX werden in 100 ml Chloroform gelöst, vorsichtig und unter Umschwenken mit 5,3 g (0,033 Mol) Brom in 5 ml Chloroform versetzt und 2 Std. auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Chloroforms wird der Rückstand mit 10 ml einer 10proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung verrührt und anschließend mit 50 ml 2 n NaOH auf dem Wasserbad 1 Std. erwärmt. Das sich abscheidende gelbe Öl erstarrt nach dem Waschen mit Wasser und wird aus Äthanol oder Petroläther umkristallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 76—78°, Ausbeute 6 g (60% d. Th.). Die Substanz ist identisch mit XXIX.

$C_{19}H_{14}N_2S$ (304,4)	Ber.: N 9,21	S 10,53
	Gef.: N 8,99	S 10,96

¹⁷⁾ K. Cosiner, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 61 (1881).

Umsetzungen mit p-Bromäthylanilin¹⁸⁾

N-(4-Bromphenyl)-N-äthyl-N'-(6-äthoxy-2,4-dirhodanphenyl)-thioharnstoff

1,5 g (0,005 Mol) VII werden in einer ausreichenden Menge Aceton gelöst, 1,0 g p-Bromäthylanilin hinzugefügt und 3 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wird der Reaktionsansatz 24 Std. zwecks Auskristallisation des Thioharnstoffs bei ungefähr 0° stehen gelassen. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit Aceton gewaschen und auf Tonscherben getrocknet. Farblose bis gelbstichige Körner, Schmp. 137—142° (Zers.), Ausbeute 0,9 g (36% d. Th.).

$C_{19}H_{17}BrN_4OS_3$ (493,5)

Ber.: N 11,36

Br 16,19

Gef.: N 11,18

Br 16,12

N-(4-Bromphenyl)-N-äthyl-N'-(1-rhodannaphthyl(2))-thioharnstoff

1,2 g (0,005 Mol) IX werden, wie oben beschrieben, mit p-Bromäthylanilin umgesetzt. Farblose bis gelbstichige Körner, Schmp. 136—141° (Zers.), Ausbeute 1,6 g (72% d. Th.).

$C_{20}H_{16}BrN_3S_2$ (442,4)

Ber.: N 9,50

Br 18,06

Gef.: N 9,54

Br 17,79

XXXII—XL

0,01 Mol der Isothiocyanate I—IX werden in einer ausreichenden Menge Aceton gelöst, 2,0 g p-Bromäthylanilin hinzugefügt, 15 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und bei Raumtemperatur eintrocknen gelassen. Der gelbe Rückstand wird unter Kohlezusatz aus Äthanol umkristallisiert. Die Reinausbeuten liegen zwischen 30 und 50%. XXXII bis XXXIX s. Tab. 3.

XL — Gelbe Nadeln, Schmp. 132—135°, Ausbeute 0,5 g (55% d. Th.).

$C_{19}H_{15}BrN_2S_2$ (415,4)

Ber.: N 6,74

Br 19,24

Gef.: N 6,79

Br 18,79

¹⁸⁾ K. Fries, Liebigs Ann. Chem. 346, 182 (1906).