

5. A. Kiss a. M. Gerendás, Acta chem. mineral. phys. Univ. Szeged, 4 (1934—35) 272.
6. A. Kiss a. M. Gerendás, Acta chem. mineral. phys. Univ. Szeged, 5 (1936—37) 153.
7. A. Kiss, Private communication to author.
8. H. Stillson, D. Y. Sawyer a. C. K. Hunt, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 303.
9. R. M. Badger a. S. H. Bauer, J. Chem. Phys. 4, 711 (1936).
- 9/a. R. M. Badger a. S. H. Bauer, J. Chem. Phys. 7, 87 (1939).
10. M. M. Davies, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 1427.
11. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press Ithaca (1939) 305 p.
12. V. Henri, Journ. de Phys. et de Rad. VI. 3, (1922) 20z.
13. Klingsted, Absorptionsspektren einfacher Bensolderivate, Abo (1924).
14. L. Light, Z. phys. Chem. 122 (1926) 414.
15. L. C. Anderson a. M. B. Geiger, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3064.
16. L. C. Anderson a. M. J. Roedel, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 955.
17. Garner a. Sugden, J. Chem. Soc. 2877 (1927).
18. Pascal, Bull. Soc. Chim. [4] 9, 339, 812 (1911).
19. R. D. Deasi, J. Chem. Soc. 1079 (1932).
20. A. Sonn, a. K. Winser, Ber. 61 (1928) 2303.
21. Spitzer, Monatsh. f. Chem. 11, 104 (1890).
22. Errera a. Sack, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 728.
- 22/a. N. D. Coggeshall a. E. M. Lang, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 3283.
23. N. D. Coggeshall a. A. S. Glessner, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 3150.
24. A. Kiss a. C. Sándorffy, Acta Chem. phys. Univ. Szeged, 2 (1948) 71. (1948) 71.

Institute of Organic Chemistry of the University of Szeged

Director: Prof. G. Fodor

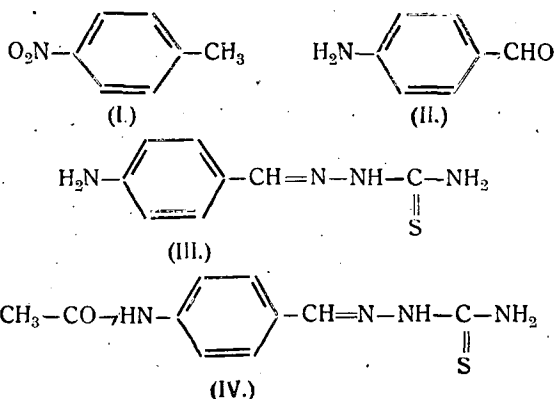
The preparation of p-acetamino benzaldehyde thiosemicarbazone

By GEORGE WILHEIM

(Received 15. szept. 1949)

In a previous communication Fodor (1) mentions Domagk's observation (2), that benzaldehyde thiosemicarbazone and p-acetamino benzaldehyde thiosemicarbazone have a tuberculostatic effect. But Domagk did not describe the compound, only its effect. I was entrusted by Prof. Fodor to prepare under his direction the compound mentioned above, as for medical purposes larger amounts of this drug were needed. The experiments were successful. From easily available starting materials I was able to realise the preparation of the compound with good yields. P-nitrotoluene (I) reacted on the effect of sodium sulphide according to Hodgson (3) furnishing p-aminobenzaldehyde (II). On removing, however, from the reaction mixture containing sodium sulphide the p-toluidine, which

formed in small amounts, it was difficult to isolate compound II, as because of polycondensation-reaction by heating, e. g. by distilla-



tion, a compound supposedly of polyazomethine type formed; therefore after steam-distillation was completed. It was not possible to isolate the p-amino benzaldehyde from the residue. In the form of its thiosemicarbazone, however, it could readily be separated. The thiosemicarbazone was acylated with one mole of acetic anhydride in the presence of pyridine. The analytical data of the acylated product were in agreement with the calculated values of the thiosemicarbazone of p-acetamino benzaldehyde (IV). Yield 30% (calculated upon p-nitrotoluene used), resp.: 60% (calculated upon thiosemicarbazone used).

Experimental.

p-Amino benzaldehyde thiosemicarbazone (III).

We refluxed 60 g p.-nitrotoluene, 36 g sodium sulphide, 15 g sulphur powder, 360 ccm ethyl alcohol, 27 g sodium hydroxide and 720 ccm of water. A homogen liquid of dark red colour formed. Water-steam distillation was performed, the aim of which was to expell p.-toluidine, as p.-amino benzaldehyde is not volatile. Then 30 g thiosemicarbazide (calculated on the base of the maximal, 74.6%, yield for p.-amino benzaldehyde recorded by Hodgson) was poured into the red liquid. Thiosemicarbazide dissolves and subsequently yellow crystals form. After 24 hours it was frozen, filtered and dried on the steam-bath. Weight: 25 g. Yield: 30%, calculated upon p.-nitrotoluene used, resp. 60% calculated upon thiosemicarbazide used, m. p. 192—193° (not corrected)

Anal. Calcd. for $C_8H_{10}N_4S$: S, 16.50

Found : S, 16.89.

P-acetamino benzaldehyde thiosemicarbazone (IV).

1.78 g (0.01 g mole) p.-aminobenzaldehyde thiosemicarbazone, 1.02 g (1.1 ccm) of acetic anhydride and 3 ccm of anhydrous pyridine were mixed. After a brief heating on steam-bath yellow crystals appeared in the liquid. It was frozen, filtered and dried on steam-bath. Yield: 1.73 g (78%), m. p.: 225° (decomp., not corrected.)

Anal. Calcd. for $C_{10}H_{12}ON_4S$: S, 14.5

Found : S, 14.52.

Acknowledgement. I am indebted to the Analytical Laboratory of the Wander-Manufactory Ltd. (Budapest-Rákossalva) for the analyses.

References.

1. Fodor: Acta Chem. phys. Univ. Szeged. 2; (1949), 170.
2. Domagh: Naturwiss. 46, (1946), 315.
3. Beard and Hodgson: J. Chem. Soc. London. 1944, 5.

Institut für allgemeine und physikalische Chemie der Universität in Szeged
Direktor: Prof. DR. Á. KISS

Zur Lichtabsorption der Aza-Verbindungen

VON E. TOMBÁCZ

Einleitung.

Solche planare aromatische Verbindungen, bei denen eine längs- (x), bzw. quer- (y) Axe zu unterscheiden ist, können im Grund noch eher in dem Anregungszustand nach ihren längs- (x), bzw. quer-Axen (y) polarisiert werden. Dementsprechend werden sie in dem lang- (x), bzw. kurzwelligen (y) Spektralgebiet (1) absorbieren. Im Falle einer Polarisation nach den beiden Axen kommt eine Absorption in den beiden Spektralgebieten (x -, bzw. y -Banden) vor. Bei der Absorption stellt sich das absorbierende Molekül senkrecht an die Richtung des Lichtstrahles ein und absorbiert in der Richtung ihrer Polarisationsachsen (2). Somit ist die Anregung von Elektronen ein vektorisierter Vorgang. Im Sinne des Gesagten versuche ich die Lichtabsorption der heterocyclischen aromatischen Verbindungen mit N -Atomen nach einer früheren Arbeit von Kiss (3) zu erklären.

Erklärung der Struktur der Extinktionskurven.

Bei der ersten Anregung kann das Naphthalin-Molekül (I) längs seiner x -, bzw. y -Axe polarisiert werden (Ib bzw. Ic). Somit kann die Haupt-, bzw. Vorbande (276 bzw. 310 $m\mu$) seines Spektrums als y -, bzw. als x -Band angesehen werden (Kurve 1). Die grossen Extinktionsunterschiede beider Banden sollten bedeuten, dass der Polarisation der x -Axe nach nur eine kleine Wahrscheinlichkeit zukommt. Die bei 220 $m\mu$ liegende hohe Bande ist die, der zweiten Anregung entsprechende x -Bande (3). Diese Behauptungen wurden nach den neueren quantenmechanischen Berechnungen bestätigt.

Beim Chinolin (II) sind die Anregungsvorgänge dieser von Ia ähnlich. Die bei 273 $m\mu$ liegende Bande ist die, der ersten Anregung entsprechende y -Bande. Die bei 310 bzw. 226 $m\mu$ liegende Banden sind die der ersten, bzw. zweiten Anregung, entsprechenden x -Banden (Kurve 2). Auffallend ist die beinahe gleiche Lage der Banden wie bei I. Dies sollte bedeuten, dass die Anregungsenergie bei beiden Verbindungen von gleicher Grösse ist. Demgegenüber nimmt die Intensität der ersten x -, bzw. der y -Bande gegenüber dieser der ent-