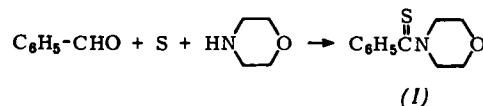


- [4] G. E. Herberich, E. Bauer u. J. Schwarzer, noch unveröffentlicht.
  - [5] E. O. Fischer u. R. D. Fischer, Angew. Chem. 72, 919 (1960); D. Jones, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1962, 4458.
  - [6] M. L. Maddox, S. L. Stafford u. H. D. Kaesz, Advances organometallic Chem. 3, 1 (1965).
  - [7] P. H. Bird u. M. R. Churchill, Chem. Commun. 1967, 777.
  - [8] R. B. King, P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 3593 (1961).

## **Neue Methode zur Herstellung von Thioformamiden und Dithiocarbamaten**

Von Ludwig Maier [\*]

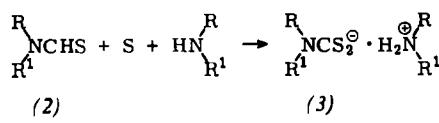
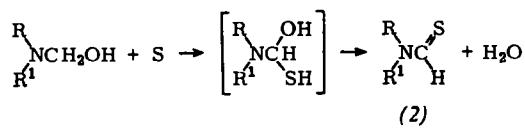
Aromatische Aldehyde liefern mit Schwefel und sek. Aminen unter Willgerodt-Kindler-Bedingungen [1, 2] gute Ausbeuten an Thiocarbonsäureamiden, z.B. (1). Die entsprechenden



Reaktionen aliphatischer Aldehyde scheinen noch sehr wenig untersucht zu sein. So gab Heptanal beim Erhitzen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  und Pyridin im Bombenrohr n-Heptansäureamid in 46% Ausbeute<sup>[3]</sup>, und beim Rückflußkochen von Morpholin mit Paraformaldehyd und Schwefel für 5 Std. wurde Morpholinium-4-morpholindithiocarboxylat in 74% Ausbeute erhalten<sup>[4]</sup>. Unter den von Asinger angewendeten sehr milden Bedingungen<sup>[5]</sup> reagierten aliphatische Aldehyde träge und in unklarer Weise.

Wir fanden, daß unter den bei der  $\alpha$ -Aminoalkylierung des weißen Phosphors angewendeten Bedingungen<sup>[6]</sup> der Schwefel sehr leicht mit Formaldehyd und Aminen unter Bildung von Thioformamiden (2) und den Aminsalzen der entsprechenden Dithiocarbaminsäuren (3) reagiert. Bilden R, N und R<sup>1</sup> miteinander einen Ring, können die Verbindungen (2) bzw. (3) als *N*-Thioformylheterocyclen oder *N*-Carbothialdehyde bzw. Aminsalze von *N*-Dithiocarbonsäuren bezeichnet werden.

Die Ausbeute an den einzelnen Produkten hängt vom Mengenverhältnis der Reaktionspartner und vom Lösungsmittel ab. Die höchsten Ausbeuten an Thioformamid (2) erreicht man bei einem Molverhältnis Schwefel/Dialkylaminomethanol = 3:1 und mit Wasser/Alkohol (1:2 v/v) als Lösungsmittel (80 °C, 4–11 Std.). Die Ausbeute an Dithiocarbamat (3) nimmt kontinuierlich mit zunehmender Menge Schwefel zu.



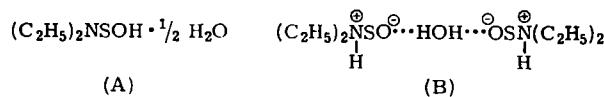
R	R <sup>1</sup>	(2)		(3)	
		Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a) CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	95–101/10	46	129–131	32
(b) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	105–107/9	20	81–82	18
(c) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	—	49–50	46
(d) —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	—	100–110/1 [a]	15	156–158	13
(e) —(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	—	87–89/0,07	25	168–171	18
(f) —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	—	[b]	59	Subl.	11
(g) CH <sub>3</sub>	H	125–128/12	16	—	—
(h) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	75–80/0,5	27	—	—

[a]  $F_p = 32-33^\circ C$ ; [b]  $F_p = 68-70^\circ C$ .

154

Morpholinomethanol reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit Schwefel; nach Zusatz katalytischer Mengen Pyridin erhält man jedoch ausgezeichnete Ausbeuten an *N*-Thioformyl-morpholin (2f).

Bei der Umsetzung von Diäthylaminomethanol mit Schwefel erhält man neben Diäethylthioformamid (*2b*) und Diäthylammonium-diäthyl-dithiocarbamat (*3b*) ein Produkt der Zusammensetzung  $C_4H_{12}NSO_{1,5}$ , weiße Kristalle,  $F_p = 132-136^\circ C$  (Zers.), in Ausbeuten von 6 bis 9%. Die Verbindung zeigt in wäßriger Lösung einen pH-Wert von 6,1 (0,038 M Lösung). Beim Erwärmen mit Salzsäure wird  $SO_2$  entwickelt, und es scheidet sich Schwefel aus. Eine wäßrige  $AgNO_3$ -Lösung wird reduziert. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt die Verbindung Signale für (in  $D_2O$ )  $CH_3$  bei  $\delta = 1,70$ , (T,  $J_{HH} = 7$  Hz),  $CH_3CH_2$  bei  $\delta = 3,51$  (Q,  $J_{HH} = 7$  Hz) und ein Singulett bei  $\delta = 5,28$  (1H): in  $(CH_3)_2SO$  erscheinen die Signale für  $CH_3$  bei  $\delta = 1,21$ ,  $CH_3CH_2$  bei  $\delta = 2,91$ , und ein sehr breites Signal von  $\delta = 5,83$  bis 7,0 (1H). Das Massenspektrum gibt Signal für die Zersetzungprodukte  $(C_2H_5)_2NH$ , Schwefel ( $S_1$  bis  $S_8$ )  $SO_2$ ,  $SO$  und  $H_2O$ . Diese Eigenschaften sind für eine Substanz mit Struktur A oder B



zu erwarten. Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei  $2440 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{---}^{\oplus}\text{NHR}_2$ , was für die Betain-Struktur B spricht. B ist damit das erste stabile Derivat einer *N*-Sulfoxylsäure.

## *N*-Thioformyl-pyrrolidin (2d) und Pyrrolidinium-*N*-pyrrolidin-dithiocarboxylat (3d)

Zu 15 g (0,5 mol) Formaldehyd in 37-proz. wäßriger Lösung gibt man unter Eiskühlung 35,5 g (0,5 mol) Pyrrolidin und setzt dann 48 g (1,5 mol) Schwefel, 35 ml Wasser und 100 ml Äthanol zu und erhitzt die Mischung 4 Std. unter Rückfluß. Dann wird vom überschüssigen Schwefel abfiltriert und das Filtrat nach Abdampfen des Äthanols mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt erhält man durch Destillation 9 g (15%) (2d),  $K_p = 100\text{--}110^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ ,  $F_p = 32\text{--}33^\circ\text{C}$  ( $K_p = 157\text{--}160^\circ\text{C}/16\text{ Torr}$ ,  $F_p = 31,5\text{--}32,5^\circ\text{C}$ )<sup>(7)</sup>.

Aus der wäßrigen Phase gewinnt man durch Konzentrieren 7 g (13%) (*3d*),  $F_p = 156\text{--}158^\circ\text{C}$  und 20 g einer schwarzen Schmiede.

Eingegangen am 3. Dezember 1968 [Z 920]

[\*] Dr. Ludwig Maier  
Monsanto Research S.A.  
CH-8050 Zürich (Schweiz), Eschbühlstrasse 36

[1] K. Kindler, Liebigs Ann. Chem. 431, 187 (1923).

[2] D. A. Peak u. F. Stansfield, J. chem. Soc. (London) 1952, 4067.

[3] L. Cavalieri, D. B. Pattison u. M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. 67, 1783 (1945).

[6] E. Leisinger u. H. Offermanns, Angew. Chem. 70, 952 (1957).

[6] L. Maier, Angew. Chem. 77, 549 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 907 (1967).

[7] W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 712, 58 (1968).

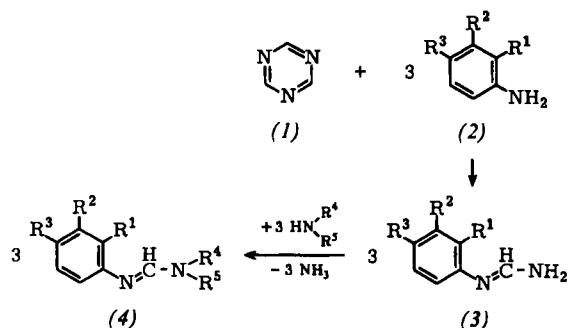
[7] W. Waller u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 712, 58 (1968).

## Trisubstituierte Formamidine

Von M. F. G. Stevens und A. Kreutzberger [\*]

Die aus der elektrophilen Einwirkung des *s*-Triazins (1) auf Amine (2)<sup>[1]</sup> resultierende Aminomethylierung lässt sich zu einer neuen Synthese von Amino-chinazolinen heranziehen<sup>[2]</sup>. Die Leichtigkeit dieser additiven Cyclisierung

nimmt mit der Herabsetzung des Basizitätsgrades der Aminogruppe in (2) ab, so daß 2-Amino-5-nitrobenzonitril (2a) mit (1) unter den angewandten Bedingungen, selbst in Pyridin, nicht reagiert. Dagegen setzt eine Reaktion unter stürmischer Ammoniakentwicklung ein, wenn die Ausgangskomponenten (1) und (2a) in Piperidin erwärmt werden, jedoch weicht der Reaktionsweg von dem der Bildung der Amino-chinazoline ab. Die im Massenspektrum des Endproduktes auftretende Basisspitze bei  $m/e = 84$  und die Bruchstücke bei  $m/e = 69, 56, 41, 30$  und  $28$  stehen in Analogie zu den Fragmenten von Formimidoylpiperidin-Gruppen.



pierungen<sup>[3]</sup>. Aufgrund dieses Fragmentierungsschemas sowie des bei  $m/e = 258$  gefundenen Molekülions und in Übereinstimmung mit weiteren spektroskopischen und chemischen Daten ist das Reaktionsprodukt als 1-[N-(2-Cyan-4-nitrophenyl)formimidoyl]piperidin (4a) identifiziert worden.

Dieser Reaktionsweg erweist sich als sehr variationsfähig und zur allgemeinen Darstellung von  $N^2$ -Aryl- $N^1,N^1$ -dialkyl-formamidinen (4) gangbar, in denen  $R^4$  und  $R^5$  auch Teile eines heterocyclischen Ringes sein können. Vergleichbar mit der Bildung von (4) ist der Angriff von (1) auf CH-acide Verbindungen wie 4-Nitrophenylacetonnitril<sup>[3]</sup> und  $\alpha$ -Picolin-N-oxid<sup>[4]</sup> in Gegenwart sekundärer Amine. – Unter den trisubstituierten Formamidinen finden sich Vertreter mit ovizer<sup>[5]</sup>, herbizider<sup>[6]</sup>, antiviraler und antibakterieller<sup>[7]</sup> Wirkung.

#### 4-[N-(4-Nitrophenyl)formimidoyl]morpholin (4j)

Rapide Ammoniakentwicklung setzt beim Erhitzen einer 1,6 g (0,02 mol) s-Triazin (1) und 5,5 g (0,04 mol) 4-Nitroanilin (2j) in 13,1 g (0,15 mol) Morphin enthaltenden Reaktionsmischung zum Sieden ein. Nach 2 Std. Erhitzen und folgendem Abkühlen werden durch Vakuumkonzentrierung 8 g (85 %) (4j) erhalten; Fp und Misch-Fp<sup>[6]</sup> nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther = 112–113 °C.

Eingegangen am 18. Dezember 1968 [Z 921]

- [\*] Dr. M. F. G. Stevens  
Department of Pharmacy  
Heriot-Watt University  
79 Grassmarket, Edinburgh 1 (Großbritannien)  
Prof. Dr. A. Kreutzberger  
Institut für pharmazeutische Chemie der Universität  
44 Münster, Hittorfstraße 58–62
- [1] A. Kreutzberger, Fortschr. chem. Forsch. 4, 273 (1963).  
[2] M. F. G. Stevens u. A. Kreutzberger, Angew. Chem. 81, 84 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 73 (1969).  
[3] A. Kreutzberger u. D. Abel, Arch. Pharmaz. 301, 881 (1968).  
[4] A. Kreutzberger u. D. Abel, Arch. Pharmaz. 302 (1969), im Druck.  
[5] V. Dittrich, J. econ. Entomol. 60, 13 (1967).  
[6] H. J. Gerjovich, US-Pat. 3189648 (1965); Chem. Abstr. 63, 9959h (1965).  
[7] N. Steiger, US-Pat. 3135755 (1964); Chem. Abstr. 65, 7094b (1966).

[a] Umkristallisiert aus Benzol/Petroläther; [b] aus Äther/Petroläther;  
[c] aus Äthanol; [d] aus Äthanol, Fp des Pikrats;  
[e] aus Äthanol/Äther, Fp des Tosylats.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

## Neue Olefinreaktionen

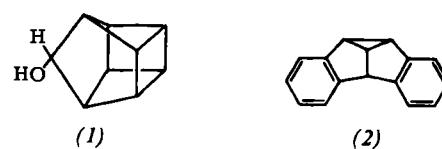
Am 25. und 26. Juni 1968 fand im Institute of Science and Technology der Universität Manchester (England) ein Symposium statt, das sich mit Fortschritten und Tendenzen der Olefinchemie befaßte.

G. Wilke (Mülheim/Ruhr) besprach die Faktoren, die bei Reaktionen von Olefinen mit Übergangsmetallen eine Rolle spielen. Metall-Olefin-Komplexe werden im allgemeinen durch basische Liganden sowie durch partielles Entkoppeln der  $\pi$ -Orbitale der Olefine stabilisiert, was gewöhnlich bei cyclischen Olefinen durch die Ringspannung oder bei Komplexen offenkettiger Monoolefine durch Drehung des Olefins erreicht wird, so daß es einen Winkel mit der Ebene des Moleküls bildet. Diolefinkomplexe sind stabiler als die analogen Komplexe mit Monoolefinen.

Auf die Reaktionsfähigkeit des komplexgebundenen Olefins sind mehrere Faktoren von Einfluß. Beispielsweise kann Ladung vom Metall auf den Liganden oder vom Liganden auf das Metall übergehen (Charge-transfer-Komplexe). So ließ sich zeigen, daß in Bis(bipyridyl)cyclooctadien-nickel das Cyclooctadien als Dianion vorliegt. Auch Wasserstoff kann

sich in Metall-Olefin-Komplexen verschieben; so besteht Bis(cyclooctadien)kobalthydrid aus der Gleichgewichtsmischung einer  $\sigma$ -Enyl- und einer  $\pi$ -Allylform.

Mit Cyclobutadien-Übergangsmetall-Komplexen beschäftigte sich R. Pettit (Austin, Texas, USA). Derartige Komplexe können als bequeme Cyclobutadienquelle dienen. Beispielsweise konnten durch oxidative Spaltung von



$(C_4H_4)Fe(CO)_3$  in Gegenwart von Alkinen mehrere  $p$ -gebundene Benzolderivate erhalten werden. Aus 5,5-Diäthoxy-cyclopentadien und  $(C_4H_4)Fe(CO)_3$  entstand Pentacyclo-[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]nonan-9-ol (1).