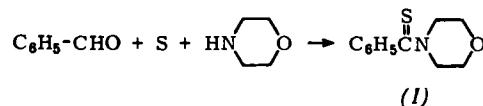


- [4] *G. E. Herberich, E. Bauer u. J. Schwarzer*, noch unveröffentlicht.
 - [5] *E. O. Fischer u. R. D. Fischer*, *Angew. Chem.* 72, 919 (1960); *D. Jones, L. Pratt u. G. Wilkinson*, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 4458.
 - [6] *M. L. Maddox, S. L. Stafford u. H. D. Kaesz*, *Advances organometallic Chem.* 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* [*]

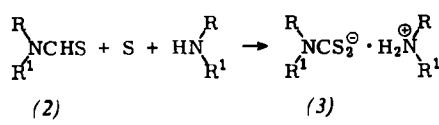
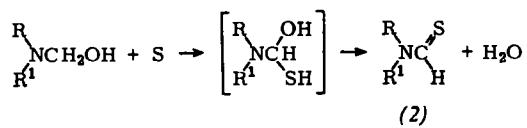
Aromatische Aldehyde liefern mit Schwefel und sek. Aminen unter Willgerodt-Kindler-Bedingungen^[1, 2] gute Ausbeuten an Thiocarbonsäureamiden, z. B. (1). Die entsprechenden



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^[3], und beim Rückflußkochen von Morpholin mit Paraformaldehyd und Schwefel für 5 Std. wurde Morpholinium-4-morpholindithiocarboxylat in 74% Ausbeute erhalten^[4]. Unter den von *Asinger* angewendeten sehr milden Bedingungen^[5] reagierten aliphatische Aldehyde träge und in unklarer Weise.

Wir fanden, daß unter den bei der α -Aminoalkylierung des weißen Phosphors angewendeten Bedingungen^[6] 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 R¹ 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.

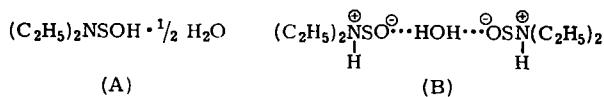


R	R ¹	(2)		(3)	
		Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a) CH ₃	CH ₃	95–101/10	46	129–131	32
(b) C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	105–107/9	20	81–82	18
(c) C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	—	—	49–50	46
(d) —(CH ₂) ₄ —	—	100–110/1 [a]	15	156–158	13
(e) —(CH ₂) ₅ —	—	87–89/0,07	25	168–171	18
(f) —CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	—	[b]	59	Subl.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

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

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 Diäthylthioformamid (2b) und Diäthylammonium-diäthyl-dithiocarbamat (3b) ein Produkt der Zusammensetzung $C_4H_{12}NSO_{1,5}$, weiße Kristalle, $Fp = 132-136^\circ C$ (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 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-Thiosformyl-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 Abdestillieren des Äthanols mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt erhält man durch Destillation 9 g (15%) (2d), $K_p = 100\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$, $F_p = 32\text{--}33\text{ }^\circ\text{C}$ ($K_p = 157\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}/16\text{ Torr}$, $F_p = 31,5\text{--}32,5\text{ }^\circ\text{C}$)⁽⁷⁾.

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), Eggbühlstrasse 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).

[4] F. H. McMillan u. J. A. King, J. Amer. chem. Soc. 70, 4143 (1948).

[5] F. Asinger u. H. Offermanns, *Angew. Chem.* 79, 953 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 907 (1967).

[6] L. Maier, *Angew. Chem.* **77**, 549 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 527 (1965); *Helv. chim. Acta* **50**, 1723 (1967); **51**, 1608 (1968).

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

Trisubstituierte Formamidine

Von *M. E. G. Stevens* und *A. Kreutzberger* [**]

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