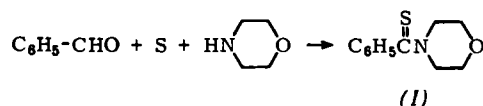


- [4] G. E. Herberich, E. Bauer u. J. Schwarzer, noch unveröffentlicht.  
 [5] E. O. Fischer u. R. D. Fischer, Angew. Chem. 72, 919 (1960); D. Jones, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1962, 4458.  
 [6] M. L. Maddox, S. L. Stafford u. H. D. Kaesz, Advances organometallic Chem. 3, 1 (1965).  
 [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<sup>[\*]</sup>

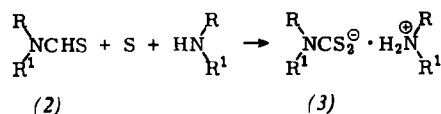
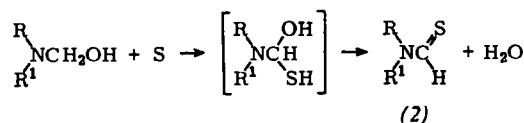
Aromatische Aldehyde liefern mit Schwefel und sek. Aminen unter Willgerodt-Kindler-Bedingungen<sup>[1,2]</sup> gute Ausbeuten an Thiocarbonsäureamiden, z. B. (1). Die entsprechenden



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> reagierte 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 Aminsäuren 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. Aminsäuren 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.

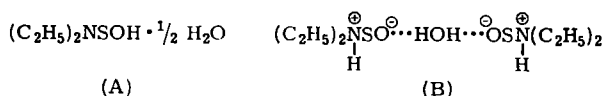


R	R <sup>1</sup>	(2)		(3)	
		Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a) CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	95–101/10	46	129–131	32
(b) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	105–107/9	20	81–82	18
(c) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	—	49–50	46
(d) —(CH <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] Fp = 32–33 °C; [b] Fp = 68–70 °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<sub>4</sub>H<sub>12</sub>NSO<sub>1,5</sub>, weiße Kristalle, Fp = 132–136 °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<sub>2</sub> entwickelt, und es scheidet sich Schwefel aus. Eine wäßrige AgNO<sub>3</sub>-Lösung wird reduziert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung Signale für (in D<sub>2</sub>O) CH<sub>3</sub> bei  $\delta$  = 1,70, (T, J<sub>HH</sub> = 7 Hz), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> bei  $\delta$  = 3,51 (Q, J<sub>HH</sub> = 7 Hz) und ein Singulett bei  $\delta$  = 5,28 (1H); in (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO erscheinen die Signale für CH<sub>3</sub> bei  $\delta$  = 1,21, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> bei  $\delta$  = 2,91, und ein sehr breites Signal von  $\delta$  = 5,83 bis 7,0 (1H). Das Massenspektrum gibt Signal für die Zersetzungsprodukte (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH, Schwefel (S<sub>1</sub> bis S<sub>8</sub>) SO<sub>2</sub>, SO und H<sub>2</sub>O. Diese Eigenschaften sind für eine Substanz mit Struktur A oder B



zu erwarten. Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei 2440 cm<sup>-1</sup> für —NHR<sub>2</sub>, was für die Betain-Struktur B spricht. B ist damit das erste stabile Derivat einer N-Sulfoxy-säure.

### N-Thioformyl-pyrrolidin (2d) und Pyrrolidinium-N-pyrrolidindithiocarboxylat (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 Äthanol mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt erhält man durch Destillation 9 g (15%) (2d), Kp = 100–110 °C/1 Torr, Fp = 32–33 °C (Kp = 157–160 °C/16 Torr, Fp = 31,5–32,5 °C<sup>[7]</sup>).

Aus der wäßrigen Phase gewinnt man durch Konzentrieren 7 g (13%) (3d), Fp = 156–158 °C und 20 g einer schwarzen Schmiere.

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. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 712, 58 (1968).

## Trisubstituierte Formamidine

Von M. F. G. Stevens und A. Kreutzberger<sup>[\*]</sup>

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