

JOACHIM GOERDELER und HARALD HORSTMANN

Über die Acylierung von Thiobenzamid, II¹⁾Umsetzungen mit Dicarbonsäure-dichloriden²⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 20. November 1959)

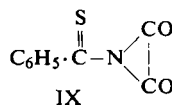
Die Acylierung von Thiobenzamid und *p*-Methyl-thiobenzamid mit Verbindungen der Reihe $\text{ClOC} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{COCl}$ und zwei analogen Säurechloriden lieferte bei den Anfangsgliedern ($n=0$ und 1) Ringe mit Stickstoff und Schwefel als Heteroatomen, bei $n=2$ und 3 *N*-thioacylierte Succinimide bzw. Glutarimide; im letzteren Fall unter Umständen auch *N,N'*-Di-thioacyl-dicarbonamid, das bei $n=4$ ausschließlich entstand. Die Reaktionsprodukte unterscheiden sich charakteristisch; einige, wie z. B. die violetten Thioacyl-succinimide, lassen sich gut als Thioacylierungsmittel für Amine verwenden.

Bei den Thiocarbonsäureamiden $\text{R} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ sind Umsetzungen sowohl am Stickstoff als auch am Schwefel möglich. Für beide Reaktionsweisen hatten sich z. B. beim Behandeln mit einfachen Acylierungsmitteln¹⁾ Anhaltspunkte ergeben (wobei vermutlich die *N*-Acylierung über eine vorgelagerte *S*-Acylierung erfolgte). Es schien hierbei so, als ob die Thioamidgruppe, anders als die Amidgruppe, insgesamt nur einen Acylrest aufnehmen kann. Jedenfalls blieben Acylierungen mit überschüssigem Säurechlorid oder Versuche zur Weiteracylierung der Monoacyl-thioamide erfolglos.

Wir haben diese Frage, einschließlich der nach dem Reaktionsort, weiter verfolgt, indem wir zweiwertige Säurechloride einsetzten. Mögliche Ringbildungen sollten, wie in vielen anderen Fällen, einen zweifachen Angriff erleichtern.

Die Übersicht auf S. 672 zeigt die Ergebnisse; im folgenden werden sie im einzelnen besprochen.

Reaktion a kann in weiterem Sinne als Variante der bekannten Thiazol-Synthesen aus Thioamiden mit α -Halogen-ketonen und -säuren³⁾ angesehen werden. Sie verläuft in Aceton (mit oder ohne Zusatz von Pyridin) glatt⁴⁾. Verbindung I ist gelb (λ_{max} 301 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon$ 4.28, in Dioxan) und schmilzt unter Aufschäumen. Eine Formel IX (nebenstehend) läßt sich weder mit den Elektronenspektren (s. oben), noch mit den IR-Spektren (Carbonylbande bei 1725–1750/ cm) vereinen. Die Verbindung ist relativ instabil, z. B. tritt bereits beim Lösen in Methanol eine neue Bande bei 478 $\text{m}\mu$ auf, die der charakteristischen Thiocarbonylbande in offenen Acyl-thiocarbonamiden entspricht. Längeres Erhitzen in Methanol liefert Thiobenzamid zurück.



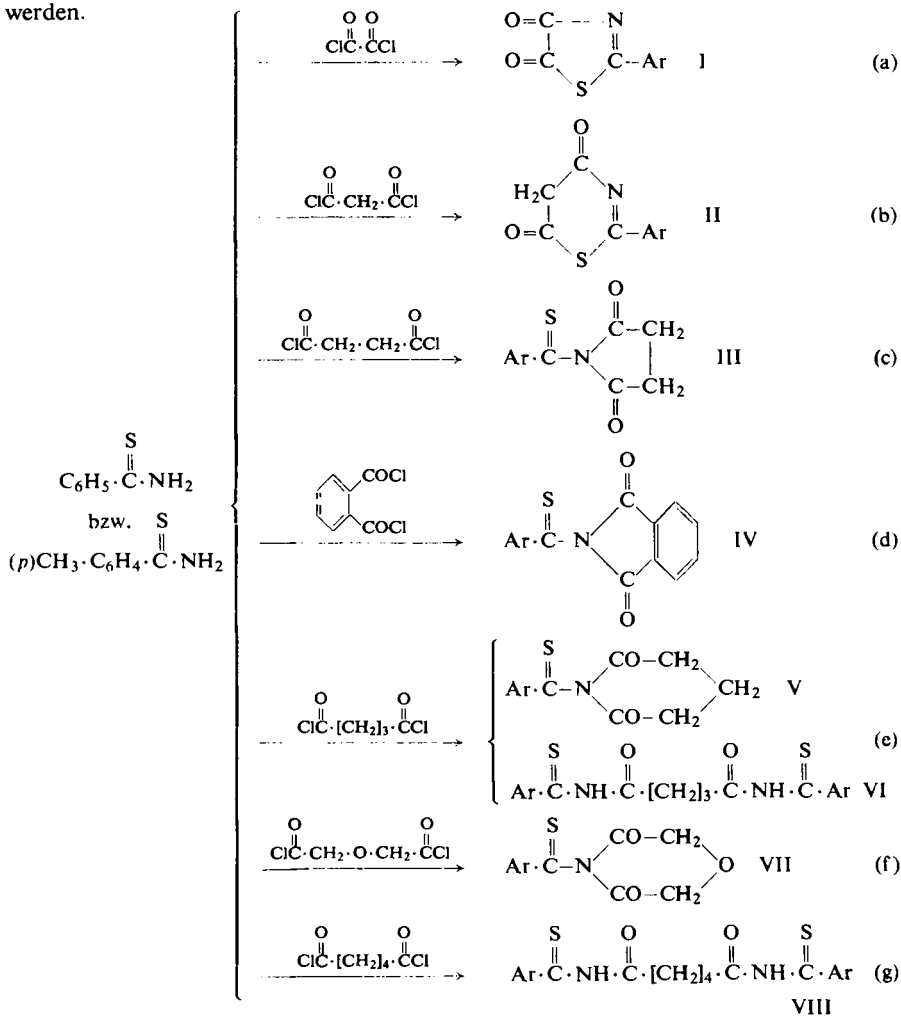
¹⁾ I. Mitteil.: J. GOERDELER und H. HORSTMANN, Chem. Ber. 93, 663 [1960], vorstehend.

²⁾ Auszug aus der Dissertat. H. HORSTMANN, Univ. Bonn 1959.

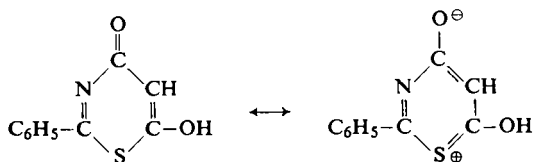
³⁾ Zusammenstellung bei R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds, Vol. V, 553, Verlag J. Wiley & Sons, New York 1957.

⁴⁾ Vergleichsweise ist interessant, daß die sauerstoff-analoge Reaktion (z. B. mit Acetamid) zu Diacylharnstoffen führt (M. J. BORNWATER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 31, 105 [1912]).

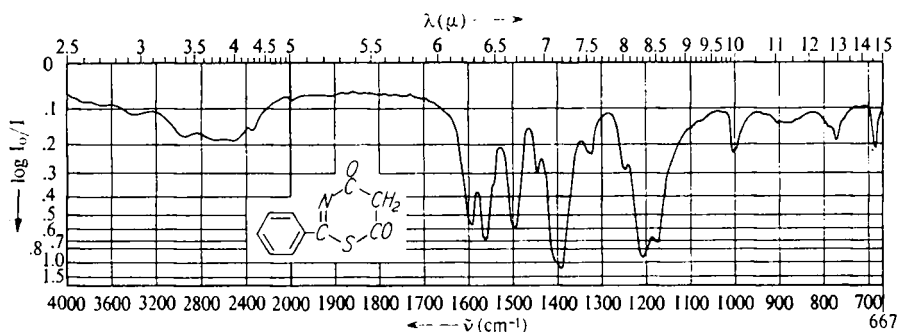
Reaktion b wurde, um Komplikationen mit dem Lösungsmittel zu vermeiden, in Methylenchlorid ohne Pyridinzusatz bei Raumtemperatur durchgeführt; die Ausbeuten betrugen etwa 70%. Die schwachgelbe, ziemlich hoch schmelzende Verbindung (II) ist löslich in 0.5 *n* Alkali, durch schnelles Ansäuern kann sie zurückgewonnen werden.



Außer der angegebenen Konstitution kommen auf Grund des IR-Spektrums auch enolisierte „aromatische“ Formen in Betracht, z. B.

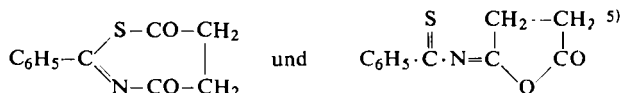


oder auch Formen mit NH-Gruppe. Dagegen ist eine IX-analoge Struktur aus den gleichen oben angeführten Gründen auszuschließen.

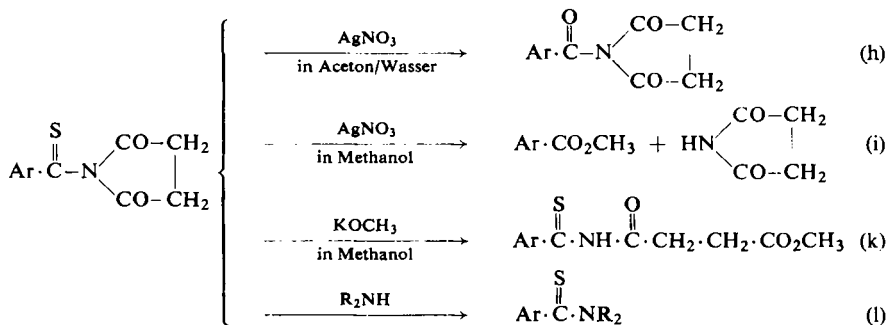


Die Umsetzung von Thiobenzamid mit Bernsteinsäure-dichlorid (Reaktion c) führt bei einem Mol.-Verhältnis von 1:1 und in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Pyridin (2 Moll.) in guter Ausbeute zu einer blauvioletten Verbindung der Struktur III. Dabei ist es gleichgültig, ob man das in Aceton gelöste Thioamid zusammen mit dem Pyridin vorlegt und das Säurechlorid unter Rühren eintropfen läßt, oder ob umgekehrt verfahren wird. Es ist jedoch nicht möglich, Säurechlorid und Pyridin zu vereinigen und das Thioamid mit dieser Mischung zur Reaktion zu bringen, da Bernsteinsäure-dichlorid und Pyridin miteinander stark farbige, schmierige Produkte geben. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst rot, ehe es violetten Farbton annimmt, was vielleicht auf ein intermediäres offenes Thioacyl-carbonamid hinweist.

Als Strukturformeln wurden auf Grund von Elementaranalysen und Molekulargewicht neben der angegebenen Konstitution III noch die folgenden in Betracht gezogen:



Nachstehende Reaktionen sprechen neben der langwelligen Absorption im Sichtbaren u. E. eindeutig für die Thioacyl-succinimid-Formel III:



⁵⁾ Vgl. hierzu P. RUGGLI und A. MAEDER, Helv. chim. Acta 26, 1476 [1943].

Beim Vergleich der Reaktionen k und l fällt, wie schon früher bei den einfachen Thioacylamiden¹⁾, auf, daß die Basen Metholat und Amin nicht analog reagieren. Umsetzung l verläuft oftmals glatt, wie folgende Tabelle zeigt:

Thioacylierung von Aminen mit *N-p*-Thiotoluyll-succinimid

Eingesetztes Amin	Morpholin	Piperidin	Benzylamin	Anilin
Ausb. (% d. Th.) an Thioacylamin (<i>p</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·CS·NR ₂	95	85	96 ⁶⁾	55 ⁷⁾

Zur Durchführung genügt meist kurzes Erhitzen mit dem Amin allein oder mit seiner Lösung in Aceton. Bei dem Mangel an energischen, leicht zugänglichen und stabilen Thioacylierungsmitteln könnten Verbindungen dieses Typs eine nützliche Rolle spielen. Die Methode stellt bis zu einem gewissen Grad eine Parallele zu den Acylierungen mit aromatischen *N*-Acyl-Heterocyclen nach H. A. STAAB⁸⁾ dar.

Phthalylchlorid reagiert analog dem Bernsteinsäure-dichlorid (d). Hierbei entsteht eine violette Substanz (IV), deren chemische Eigenschaften noch nicht genauer untersucht worden sind.

Die Reaktion zwischen Thiobenzamid und Glutarsäure-dichlorid (e) führt je nach den Reaktionsbedingungen zu zwei verschiedenen Verbindungen. Analyse und optisches Verhalten zeigen, daß es sich bei der violetten um *N*-Thiobenzoyl-glutarimid (V), bei der roten um *N,N'*-Di-thiobenzoyl-glutarsäure-diamid (VI) handelt.

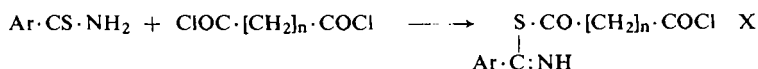
Diese Annahme wird auch durch die jeweils optimalen Bedingungen gestützt: V entsteht in guter Ausbeute, wenn zu einer Aufschlammung des Acyl-pyridinium-Salzes (aus 2 Moll. Pyridin + 1 Mol. Säurechlorid) in Aceton langsam Thioamid im Unterschuß bei 10° gegeben wird. VI bildet sich dagegen, wenn 2 Moll. Pyridin zusammen mit 2 Moll. Thioamid vorgelegt werden und 1 Mol. Säurechlorid bei erhöhter Temperatur tropfenweise zugegeben wird.

Diglykolsäure-dichlorid bildet im Mol.-Verhältnis 1 Thioamid : 1 Säurechlorid eine bläuliche Substanz (VII), die dem Glutarimid-Derivat (V) entspricht.

Mit Adipinsäure-dichlorid schließlich war nur eine Substanz, das orangefarbene *N,N'*-Di-thiobenzoyl-adipinsäure-diamid (VIII), zu erhalten, auch bei großem Überschuß an Säurechlorid.

DISKUSSION

Die Anfangsglieder der Umsetzungsreihe ergeben Heterocyclen mit Schwefel und Stickstoff im Ring. Es taucht die Frage auf, welches Atom zuerst angegriffen wird. Zwischenverbindungen, die eine experimentelle Entscheidung erlaubten, wurden nicht isoliert. Im Zusammenhang mit den früheren Ergebnissen¹⁾ neigen wir zu der Ansicht, daß die Reaktion zuerst am Schwefel erfolgt:

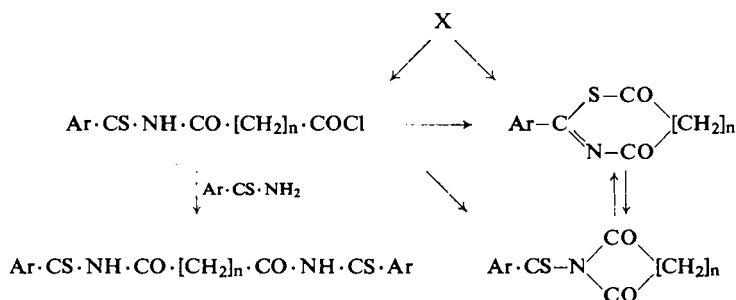


⁶⁾ Auf anderem Weg von R. BOUDET, Bull. Soc. chim. France **1949**, 172, hergestellt.

⁷⁾ Auf anderem Weg von A. FRIEDMANN und L. GATTERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3525 [1892], hergestellt.

⁸⁾ Z. B. Chem. Ber. **90**, 1320, 1326 [1957].

Die dann folgenden Schritte lassen sich allgemein in folgender Weise niederlegen:



Welche Wege im einzelnen, bei variierendem n , bis zu den jeweils isolierten Endprodukten gegangen werden, entzieht sich bisher der Kenntnis.

Eliminierungsreaktionen (Nitrilbildung) wurden in den vorliegenden Beispielen nicht beobachtet. Das steht im Einklang mit den früher¹⁾ angestellten Betrachtungen über den Zusammenhang dieses Ablaufs mit der Carbonylaktivität.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁹⁾

2-Phenyl-thiazolin-dion-(4.5) (I, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$): 0.02 Mol *Thiobenzamid* (2.74 g) in 15 ccm absol. Aceton wurden bei -20° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von 0.02 Mol *Oxalylchlorid* (2.54 g) in 15 ccm absol. Aceton gegeben. Die Lösung färbte sich orangerot, es entwickelte sich Chlorwasserstoff; nach kurzer Zeit fiel die gewünschte Verbindung aus. Ausb. 1.6 g (83% d. Th.). Kanariengelbe Kristalle, Schmp. $165-170^\circ$ (Zers.) (aus Essigester).

$\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}$ (191.2) Ber. C 56.53 H 2.64 N 7.32 S 16.77

Gef. C 56.37 H 2.70 N 7.46 S 16.98

Mol.-Gew. 186 und 183 (kryoskop. in Dioxan)

2-p-Tolyl-thiazolin-dion-(4.5) (I, $\text{Ar} = (p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$): Analog voranstehender Verbindung. Ausb. 1.6 g (82% d. Th.). Gelbe Blättchen, Schmp. $153-160^\circ$ (Zers.) (aus Essigester).

2-Phenyl-5,6-dihydro-1,3-thiazin-dion-(4.6) (II, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$): 0.01 Mol *Thiobenzamid* (1.38 g) in 20 ccm Methylenchlorid wurden bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0.01 Mol *Malonylchlorid* (1.41 g) in 5 ccm Methylenchlorid langsam versetzt. Unter Chlorwasserstoff-Entwicklung fiel die gewünschte Verbindung aus, deren Abscheidung durch Einengen vervollständigt wurde. Ausb. 1.4 g (68% d. Th.). Blaßgelbe Blättchen, Schmp. $244-246^\circ$ (Zers.) (aus Benzonitril).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ (205.2) Ber. N 6.83 S 15.62

Gef. N 6.62 S 15.33 Mol.-Gew. 201 und 211 (kryoskop. in Dioxan)

2-p-Tolyl-5,6-dihydro-1,3-thiazin-dion-(4.6) (II, $\text{Ar} = (p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$): Analog voranstehender Verbindung. Ausb. 1.57 g (72% d. Th.). Blaßgelbe Blättchen, Schmp. $224-227^\circ$ (Zers., aus Acetonitril).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}$ (219.3) Ber. N 6.39 S 14.62 Gef. N 6.58 S 14.79

⁹⁾ Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop bestimmt, sie sind korrigiert. Bei zersetzlichen Substanzen wurde der Zersetzungspunkt auf der Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen bestimmt.

N-Thiobenzoyl-succinimid (III, $Ar = C_6H_5$): 0.03 Mol Thiobenzamid (4.15 g) und 0.06 Mol Pyridin (4.75 g) in 25 ccm Aceton ließ man bei 10° im Verlauf von 3 Stdn. unter Rühren einer Lösung von 0.03 Mol Succindichlorid (4.7 g) in 25 ccm Aceton zutropfen. Man rührte dann weitere 3 Stdn. bei Raumtemperatur; die anfänglich rote Lösung war schließlich tiefviolett gefärbt, es hatte sich Pyridin-hydrochlorid abgeschieden. Beim Eintragen in 200 ccm Eiswasser schied sich ein violettes Öl ab, das schnell kristallin erstarrte. Ausbeute 5.65 g (86% d. Th.). Das Rohprodukt konnte durch Umkristallisieren aus Methanol oder mittels Filtrierens seiner Methylenchlorid-Lösung durch Aluminiumoxyd gereinigt werden. Rot-violette Prismen, Schmp. 115.5–116.3°.

$C_{11}H_9NO_2S$ (219.3) Ber. N 6.39 S 14.62 Gef. N 6.55 S 14.59

N-*p*-Thiotoluy-l-succinimid (III, $Ar = (p)CH_3 \cdot C_6H_4$): Einer Lösung von 0.01 Mol *p*-Methyl-thiobenzamid (1.51 g) und 0.02 Mol Pyridin (1.58 g) in 20 ccm Aceton ließ man während 1 Stde. unter Rühren eine Lösung von 0.01 Mol Succindichlorid (1.56 g) in 10 ccm Aceton zutropfen, erhitze 2–3 Min. zum Sieden und ließ erkalten. Nach dem Eintragen in Wasser fiel ein blauviolett, bald erstarrendes Öl aus. Ausb. 2.2 g (94% d. Th.).

Bei größeren Ansätzen ist es zweckmäßig, die Darstellung wie bei III, $Ar = C_6H_5$, vorzunehmen.

Ein Ansatz von 0.02 Mol *p*-Methyl-thiobenzamid, 0.02 Mol Pyridin und 0.01 Mol Succindichlorid lieferte nur 1.4 g (60% d. Th.) III neben 1.4 g Ausgangsmaterial (46% d. Th.).

Blauviolette Nadeln, Schmp. 153–154° (aus Methanol).

$C_{12}H_{11}NO_2S$ (233.3) Ber. N 6.00 S 13.74

Gef. N 6.09 S 13.52 Mol.-Gew. 245 und 222 (kryoskop. in Benzol)

Umsetzungen von III, $Ar = (p)CH_3 \cdot C_6H_4$

a) *Entschwefelung in Aceton/Wasser mit Silbernitrat*: 1 mMol III (0.23 g) in 10 ccm Aceton wurden mit einer Lösung von 2 mMol Silbernitrat (0.34 g) in 10 ccm dest. Wasser vereinigt. Zunächst fiel ein roter Kristallbrei aus, der sich bald unter Abscheidung von Silbersulfid zersetzte. Nach 5 Stdn. wurde die filtrierte Lösung mit 20 ccm Wasser versetzt, der ausgeschiedene Niederschlag aus Äthanol umkristallisiert. 0.17 g farblose Nadelchen, Schmp. 164 bis 165°, mit authentischem *N*-*p*-Toluy-l-succinimid keine Depression.

b) *Entschwefelung in Methanol mit Silbernitrat*: 2 mMol III (0.47 g) in 20 ccm Methanol wurden mit einer Auflösung von 4 mMol Silbernitrat (0.68 g) in 20 ccm Methanol versetzt. Es fielen zunächst rote, metallisch glitzernde Kristalle aus, die sich weiter umwandeln. Die nach 2 Tagen filtrierte Lösung roch intensiv nach *p*-Toluylsäure-methylester. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand i. Vak. destilliert, Sdp.₁₂ 98–100°. Der Destillationsrückstand schmolz bei 125° und gab mit authent. Succinimid keine Schmelzpunktsdepression.

c) *N*-*p*-Thiotoluy-l-succinamidsäure-methylester: 4 mMol III (0.93 g) wurden in 20 ccm absol. Methanol aufgeschlämmt und mit 6.6 ccm Kaliummethylat-Lösung (1 ccm = 0.043 g Kaliummethylat) versetzt. Es trat Lösung ein, die violette Farbe wandelte sich nach Schmutz-rot. Man gab 20 ccm Wasser hinzu und säuerte mit verd. Schwefelsäure an. Es fielen 0.98 g (92% d. Th.) rötliches Rohprodukt aus. Nach Umkristallisieren aus Ligroin bildeten sich rote Nadeln, die auf der Kofler-Bank bei 88° zu einer roten Flüssigkeit schmolzen, dann zu einem gelben Pulver erstarrten und erneut bei 95° schmolzen (Schmelze rot). Wurde die Substanz erneut aus Ligroin umkristallisiert, so kam sie in tiefgelben Kristallen, Schmp. 95–96°. Eine Probe der roten Form wandelte sich im verschlossenen Gefäß im Verlauf von Wochen in die gelbe Form um.

$C_{13}H_{15}NO_3S$ (265.3) Ber. N 5.28 S 12.08 Gef. N 5.40 S 11.87

d) *N-p-Thiitoluyl-morpholin*: 1 mMol *III* (0.23 g) und 1 mMol *Morpholin* (0.09 g) wurden in 15 ccm Aceton 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man versetzte mit Wasser und reinigte die ausgeschiedene Substanz mittels Filtrierens in Methylenchlorid durch eine Aluminiumoxydschicht. Ausb. 0.155 g (70% d. Th.), Schmp. 128–129°, keine Depression mit auf anderem Weg hergestelltem Präparat.

In 95-proz. Ausbeute wurde die gleiche Verbindung durch kurzes Erhitzen von 2 mMol *III* (0.46 g) in 3 ccm *Morpholin* zum Sieden erhalten. Isolierung durch Eintragen in 30 ccm 2*n* HCl. Das Vergleichspräparat wurde durch Umsetzen von 2 g *N-p-Toluyl-morpholin* (Schmp. 76–77°) mit 2 g P₂S₅ nach dem Verfahren von L. RUSSE¹⁰⁾ hergestellt. Ausb. 1.2 g (54% d. Th.). Schwach gelbe Nadeln, Schmp. 128–129° (aus Ligroin).

C₁₂H₁₅NOS (221.3) Ber. N 6.33 S 14.49 Gef. N 6.36 S 14.40

e) *N-p-Thiitoluyl-piperidin*: 1 mMol *III* (0.23 g) und 2 mMol *Piperidin* (0.17 g) wurden in 10 ccm Aceton 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die Verbindung fiel beim Eintragen in 30 ccm 2*n* HCl aus; sie wurde chromatographisch gereinigt. Schwachgelbe Platten, Schmp. 103 bis 103.5° (aus Ligroin).

C₁₃H₁₇NS (219.3) Ber. N 6.39 Gef. N 6.29

f) *N-p-Thiitoluyl-benzylamin*: 2 mMol *III* (0.46 g) und 3 ccm *Benzylamin* wurden kurz zum Sieden erhitzt, dann in 30 ccm 2*n* HCl eingetragen. Ausb. 0.46 g (96% d. Th.). Gelbe Kristalle, Schmp. 86.5°, in Übereinstimmung mit Literaturangaben⁶⁾.

g) *N-p-Thiitoluyl-anilin*: 2 mMol *III* (0.46 g) und 3 ccm *Anilin* wurden 2–3 Min. auf 160° erhitzt, dann in Salzsäure eingetragen. Ausb. 0.125 g (55% d. Th.). Gelbe Kristalle, Schmp. 142° (Lit.7°: 141°).

N-p-Thiitoluyl-phthalimid (IV, Ar = (p)CH₃·C₆H₄): 0.03 Mol (4.5 g) *p-Methyl-thiobenzamid* und 0.06 Mol *Pyridin* (4.75 g) in 30 ccm Aceton ließ man bei Raumtemperatur unter Rühren im Verlauf von 3 Stdn. einer Lösung von 0.03 Mol *Phthalylchlorid* (6.1 g) in 20 ccm Aceton zutropfen, rührte weitere 3 Stdn. und trug das Gemisch schließlich in 200 ccm Eiswasser ein. Die abgeschiedene violette Substanz wurde 2 mal mit je 50 ccm heißem Methanol extrahiert. Es blieben 5.5 g (65% d. Th.) zurück. Violette Prismen, Schmp. 184–185.5° (aus Benzol).

C₁₆H₁₁NO₂S (281.3) Ber. N 4.98 S 11.40

Gef. N 5.08 S 11.12 Mol.-Gew. 271, 265 (kryoskop. in Benzol)

N-Thiobenzoyl-glutarimid (V, Ar = C₆H₅): Man ließ 0.08 Mol *Pyridin* (6.3 g) in 10 ccm Aceton unter Eiskühlung einer Lösung von 0.04 Mol *Glutarsäure-dichlorid* (6.76 g) in 20 ccm Aceton zutropfen. Unter leichter Erwärmung trat Reaktion ein, es fiel ein farbloser Niederschlag aus. Dieses Gemisch versetzte man bei +10° innerhalb von 3 Stdn. allmählich mit einer Lösung von 0.03 Mol *Thiobenzamid* (4.15 g) in 20 ccm Aceton. Anschließend wurde 3 Stdn. bei Raumtemperatur weiter gerührt, dann in 200 ccm Eiswasser eingetragen. Die Ausbeute an abgeschiedenem Rohprodukt betrug 5.6 g (80% d. Th.). Violettrote Nadeln, Schmp. 131° (aus Methanol).

C₁₂H₁₁NO₂S (233.3) Ber. N 6.01 S 13.74

Gef. N 5.99 S 13.65 Mol.-Gew. 221, 223 (kryoskop. in Benzol)

N-p-Thiitoluyl-glutarimid (V, Ar = (p)CH₃·C₆H₄): Analog der voranstehenden Verbindung. Ausb. 6.65 g (90% d. Th.). Violettrote Nadeln, Schmp. 126° (aus Methanol).

C₁₃H₁₃NO₂S (247.3) Ber. N 5.66 S 12.97 Gef. N 5.47 S 13.04

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 97, 953 [1910].

N,N'-Di-thiobenzoyl-glutarsäure-diamid (VI, $Ar = C_6H_5$): 0.06 Mol Thiobenzamid (8.3 g) und 0.06 Mol Pyridin (4.75 g) in 50 ccm Aceton versetzte man bei 40° im Verlauf einer Stunde unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0.03 Mol Glutarsäure-dichlorid (5.06 g) in 15 ccm Aceton. Man erhitze dann kurz zum Sieden, ließ 1 Stde. stehen und trug die tiefrote Lösung in 300 ccm Eiswasser ein. Es schieden sich 7.8 g Rohprodukt (70% d. Th.) ab. Ziegelrote Kriställchen, Schmp. 166–168° (Zers., aus viel Benzol).

$C_{19}H_{18}N_2O_2S_2$ (370.5) Ber. N 7.56 S 17.31

Gef. N 7.48 S 17.42 Mol.-Gew. 355, 346 (kryoskop. in Dioxan)

N,N'-Di-*p*-thiotoluy-l-glutarsäure-diamid (VI, $Ar = (p)CH_3 \cdot C_6H_4$): Analog voranstehender Verbindung. Ausb. 6.75 g (85% d. Th.). Blaßrosa Kristallpulver, Schmp. 196–200° (Zers., aus Dioxan).

$C_{21}H_{22}N_2O_2S_2$ (398.5) Ber. N 6.99 S 16.09 Gef. N 6.85 S 15.72

N-Thiobenzoyl-diglykolsäure-imid (VII, $Ar = C_6H_5$): 0.02 Mol Thiobenzamid (2.76 g), 0.04 Mol Pyridin (3.16 g) und 0.02 Mol Diglykolsäure-dichlorid (3.42 g) wurden bei wie V, $Ar = C_6H_5$, miteinander umgesetzt. Ausb. 3.6 g (77% d. Th.). Blauviolette Nadeln, Schmp. 137.5–138° (aus Methanol/Wasser 4:1).

$C_{11}H_9NO_3S$ (235.3) Ber. N 5.95 S 13.63 Gef. N 5.89 S 13.93

N-*p*-Thiotoluy-l-diglykolsäure-imid (VII, $Ar = (p)CH_3 \cdot C_6H_4$): Analog voranstehender Verbindung. Ausb. 2.4 g (85% d. Th.). Rotviolette Nadeln, Schmp. 155.5–155.8° (aus Methanol/Wasser 4:1).

$C_{12}H_{11}NO_3S$ (249.3) Ber. N 5.62 S 12.86 Gef. N 5.54 S 12.65

N,N'-Di-thiobenzoyl-adipinsäure-diamid (VIII, $Ar = C_6H_5$): 0.01 Mol Thiobenzamid (1.37 g) und 0.01 Mol Pyridin (0.79 g) in 15 ccm Aceton versetzte man unter Rühren im Verlauf von 15 Min. tropfenweise mit einer Lösung von 0.005 Mol Adipinsäure-dichlorid (0.94 g) in 10 ccm Aceton, rührte noch weitere 15 Min. und goß dann in 100 ccm Eiswasser ein. Die Ausbeute an abgeschiedenem Rohprodukt betrug 1.5 g (78% d. Th.). Orangerote Nadelchen, Schmp. 164° (Zers.) (aus Dioxan).

$C_{20}H_{20}N_2O_2S_2$ (384.5) Ber. C 62.47 H 5.24 N 7.29

Gef. C 62.89 H 5.40 N 7.43 Mol.-Gew. 354, 362 (kryoskop. in Dioxan)

N,N'-Di-*p*-thiotoluy-l-adipinsäure-diamid (VIII, $Ar = (p)CH_3 \cdot C_6H_4$): Analog voranstehender Verbindung. Ausb. 1.8 g (85% d. Th.). Gelbes Kristallpulver, Schmp. 208–212° (Zers., aus Methyläthylketon).

$C_{22}H_{24}N_2O_2S_2$ (412.6) Ber. N 6.79 Gef. N 6.95