

WOLFGANG WALTER und JULIUS CURTS

Oxydationsprodukte von Thiocarbonsäureamiden, III ¹⁾

Oxydationsprodukte primärer Thioamide

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie
der Universität Hamburg

(Eingegangen am 28. März 1960)

Herrn Prof. Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c. Fritz Arndt zum 75. Geburtstag gewidmet

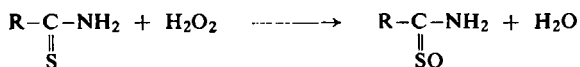
Es wird über die Synthese einer Anzahl von Thioamid-S-oxyden der Formel

$$\text{R}-\text{C}-\text{NH}_2$$

$$\parallel$$

$$\text{SO}$$
 berichtet. Unter den neu dargestellten Verbindungen befindet sich das erste Glied dieser Reihe, das Thioformamid-S-oxyd.

Zur Erweiterung des Erfahrungsmaterials über die Thioamid-S-oxyde, deren bisher einfachster Vertreter das Thioacetamid-S-oxyd ¹⁾ ist, wurden nach der Gleichung



eine Anzahl weiterer S-Oxyde primärer Thioamide dargestellt.

Besonders interessierte uns das Verhalten des Thioformamids als des Anfangsgliedes der Thioamidreihe gegenüber der Oxydation mit H_2O_2 . Es gelang unter den Bedingungen für die Darstellung des Thioacetamid-S-oxydes, das Thioformamid-S-oxyd, $\text{H}-\text{C}-\text{NH}_2$ zu erhalten. Überraschenderweise ist die Verbindung stabiler

als das Thioformamid selbst; sie kann ohne besondere Vorsichtsmaßregeln aus Acetonitril umkristallisiert werden und schmilzt im reinen Zustand bei 96–97°. Während sich das Thioformamid nach R. WILLSTÄTTER und TH. WIRTH ²⁾ nur kurze Zeit unverändert hält und sich schon nach einer Stunde unter Gelbfärbung zersetzt, ist das Thioformamid-S-oxyd im Kühlschrank wochenlang unverändert haltbar. Es bildet wie das Thioacetamid-S-oxyd ¹⁾ mit Kupfer(II)-acetat ein braunes Komplexsalz, $(\text{HC}-\text{NH})_2\text{Cu}$.

Die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse der Oxydationen an weiteren primären Thioamiden zeigen, daß unabhängig von der Substitution am Kohlenstoffatom des Thioamides in allen untersuchten Beispielen Thioamid-S-oxyde gebildet werden.

Es konnten keine Hinweise auf höher oxydierte Verbindungen gefunden werden. Unter energischeren Oxydationsbedingungen wurden in den meisten Fällen die

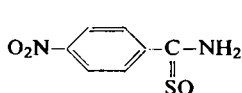
¹⁾ I. und II. Mitt.: W. WALTER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1008 [1909].

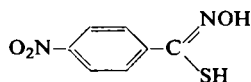
entsprechenden Amide erhalten. Die ausgeprägte Bereitschaft, in das 3.5-disubstituierte 1.2.4-Thiodiazol überzugehen, die das Thiobenzamid auszeichnet³⁾, findet sich bei keinem der anderen in der Tabelle verzeichneten Thioamid-S-oxyde. Auf welche Veränderung die erwähnte tiefröte Verfärbung des *p*-Amino-thiobenzamid-S-oxyds (Tab. Nr. 10) zurückzuführen ist, kann noch nicht eindeutig gesagt werden; diese Erscheinung ist aber wahrscheinlich auf eine allgemeine Instabilität des *p*-Amino-thiobenzamides zurückzuführen, bei dem man in abgeschwächtem Maße die gleiche Rotfärbung beobachtet. Bemerkenswerterweise ist das bei empfindlichen Verbindungen oft mit gutem Erfolg als Lösungsmittel benutzte Pyridin für diese Verbindung ungeeignet, da in diesem Falle die Oxydation im Vergleich mit Methanol unter sonst gleichen Bedingungen unvollständig bleibt. Die Oxydation des Dithiooxamides (Tab. Nr. 17) führt über ein nicht isoliertes Thioamid-S-oxyd hinweg zum Rhodanid, führt also unter vergleichsweise milden Bedingungen zu dem Reaktionsprodukt, das beim Kochen der Verbindung mit konz. Kalilauge entsteht⁴⁾. Die R_T -Werte der bisher untersuchten Thioamid-S-oxyde sind in den verwendeten Fließmitteln kleiner oder gleich denen der entsprechenden Thioamide.

In der I. Mitteilung¹⁾ war die Frage der Verknüpfung des Sauerstoffs mit der Thioamidmolekel zugunsten einer S--O-Verknüpfung entschieden worden. Wegen der Bedeutung dieses Problems wurden zwei weitere Thioamid-S-oxyde mit den isomeren Thiohydroxamsäuren verglichen und auf Grund der verschiedenen Eigenschaften der Verbindungen das beim Thioacetamid-S-oxyd erhaltene Ergebnis bestätigt.

Das *p*-Nitro-thiobenzamid-S-oxyd (I) (Tab. Nr. 9) unterscheidet sich durch seinen Schmelzpunkt klar von der von T. BACCHETTI und A. ALEMAGNA⁵⁾ dargestellten *p*-Nitro-benzthiohydroxamsäure (II).

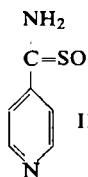


I. Schmp. 165–167°

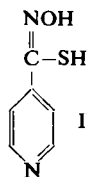


II. Schmp. 112°

Die Unterscheidung zwischen Thio-isonicotinsäure-S-oxyd (II) (Tab. Nr. 16) und der von H. B. KÖNIG, W. SIEFKEN und H. A. OFFE⁶⁾ dargestellten γ -Pyridin-thiohydroxamsäure (IV) ist wegen der ähnlichen Schmelzpunkte auf Grund dieses Kri-



III. Schmp. 178–179°



IV. Schmp. gegen 180°

³⁾ R. KITAMURA, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **58**, 246, 809 [1938]; C. **1939** I, 4606.

⁴⁾ C. VÖLCKEL, Liebigs Ann. Chem. **38**, 314 [1841].

⁵⁾ Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. **24**, 161 [1956].

⁶⁾ Chem. Ber. **87**, 825 [1954].

Tab. Oxydationsprodukte primärer Thioamide

Nr.	Thioamid-S-oxyd von	Lösungsmittel des Oxydationsansatzes	$R_T^{*)}$ des S-Oxyds $R_{TPA}^{**})$ ($R_{TBE}^{***})$	Farbreakt. mit $FeCl_3$	R_T des Thioamides R_{TPA} (R_{TBE})	Schmp. °C	Ausb. (%d. Th.)
1	Thioformamid	Wasser	0.76 (—)	rotbraun	0.91 (—)	96—97	28
2	Thioacetamid	Wasser	0.74 (0.90)	rostrot	1.00 (1.00)	36—37	52
3	Trifluor-thioacetamid	Methanol	1.12 (—)	rotviolett	1.17 (1.22)	—	—
4	Sarkosin-thioamid	Methanol	0.64 (0.21)	blau	1.00 (0.36)	—	—
5	Cyclohexan-thiocarbonsäureamid	Methanol + Pyridin	1.04 (1.12)	rostrot	1.14 (1.23)	—	—
6	Phenyl-thioacetamid	Methanol	0.99 (1.12)	rostrot	1.11 (1.20)	134	55
7	α -Amino-phenyl-thioacetamid	Methanol + Pyridin	0.85 (0.54)	orange	1.16 (1.10)	—	—
8	Thiobenzamid		1.11 (1.12)	rotbraun	1.19 (1.18)	133—134	54
9	<i>p</i> -Nitro-thiobenzamid	Methanol	1.01 (1.00)	olivgrün, später dunkelviolett	1.12 (1.13)	165—167	51
10	<i>p</i> -Amino-thiobenzamid	Methanol	0.86 (0.91)	blauviolett	1.02 (0.90)	115	67
11	<i>p</i> -Dimethylamino-thiobenzamid	Methanol + Benzol	0.92 (—)	blaugrün	1.07 (—)	—	—
12	<i>p</i> -Acetamino-thiobenzamid	Methanol	1.05 (1.03)	rotbraun	0.93 (1.03)	172—174	80
13	Thiopicolinsäureamid	Methanol	0.85 (0.99)	bräunlichblau	1.06 (1.15)	136—138	40
14	6-Methyl-thiopicolinsäureamid	Methanol	0.95 (1.06)	dunkelviolett bis braun	1.12 (1.18)	157—160	59
15	Thionicotinsäureamid	Pyridin	0.79 (0.89)	dunkelblau bis braun	1.02 (1.03)	132—134	41
16	Thioisonicotinsäureamid	Pyridin	0.85 (0.89)	grüngelb	1.03 (1.02)	177—179	77
17	Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff)	Pyridin	0.76 (1.04)	blaugrün	1.05 (1.10)	—	—

Zu 4) In sehr geringer Menge wurde das mit Eisen(III)-chlorid reagierende Produkt erhalten. Die noch unreine Verbindung schmolz bei 93—98°.

Zu 6) und 8). Beide Verbindungen wurden nach KITAMURA³⁾ dargestellt.

Zu 10) Alle Flecken von Substanzen, die noch die *p*-Amino-thiobenzamid-Struktur enthalten, färben sich nach einiger Zeit tiefrot.

Zu 14). In Lösung gibt die Verbindung mit $FeCl_3$ eine sehr instabile grünblaue Farbreaktion.

*) R_T : Wanderungsstrecke auf dem Papierchromatogramm, bezogen auf Thioacetamid = 1.

**) PA: Fließmittel 35 Vol.-% Pyridin, 35 Vol.-% Gärungsamylalkohol, 30 Vol.-% Wasser.

*** BE: Fließmittel 70 Vol.-% *n*-Butanol, 7 Vol.-% Eisessig, 33 Vol.-% Wasser.

teriums nicht möglich. Hier ist eine Abgrenzung durch den charakteristischen Unterschied im Verhalten der beiden Verbindungsklassen gegenüber Alkali möglich. Während IV in alkalischer Lösung dargestellt wird und in dieser vollständig stabil

ist, verliert III in schwach alkalischer Lösung schon nach wenigen Minuten die Fähigkeit, mit Eisen(III)-chlorid unter Ausbildung der für diese Verbindung charakteristischen grüngelben Färbung zu reagieren. IV liefert beim Einsprühen des Papierchromatogramms mit Eisen(III)-chlorid-Lösung einen rotgesäumten blauen Fleck und ist auch auf diese Weise klar von III zu unterscheiden (vgl. Tab. Nr. 16).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Thioformamid-S-oxyd: 30 g sirupförmiges *Thioformamid*, wie es nach dem Verfahren von R. WILLSTÄTTER und TH. WIRTH²⁾ anfällt, werden in eine Lösung von 34 ccm Perhydrol und 4 g Ammoniumsulfat so eingetragen, daß die Temperatur der Lösung nicht über -15° steigt (Aceton/Trockeneis-Kühlung). Nach Eintragen des Thioformamids wird bis zu einer gesamten Reaktionsdauer von 3 Stdn. weitergerührt. In diesem Stadium muß vermieden werden, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches unter -20° fällt, da der sich bei der Reaktion bildende Brei sonst erstarrt. Dieser wird durch eine vorgekühlte Nutsche filtriert, eventuell milchig durchlaufendes Filtrat verworfen. Die Kristalle werden einige Male mit wenig Methanol von 20° behandelt, die Filtrate werden, solange sie mit FeCl_3 eine intensive Rotfärbung ergeben, gesammelt, mit Petroläther versetzt und in den Tiefkühlschrank gestellt. Über Nacht scheiden sich blaßgelbe Kristalle ab. Schmp. $86-87^{\circ}$. Nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril ist die Substanz rein und schmilzt bei $96-97^{\circ}$, Ausb. 8 g.

CH_3NOS (77.1) Ber. C 15.59 H 3.89 N 18.20 S 41.60
Gef. C 15.40 H 3.81 N 18.25 S 42.40

Kupferkomplex des Thioformamidoxydes: Die Lösung von 1 g *Thioformamidoxyd* in 100 ccm Methanol läßt man zu 50 ccm einer gesättigten methanol. Lösung von Kupfer(II)-acetat, die einige Tropfen Essigsäure enthält, zutropfen. Aus der jetzt braunen Lösung, die kräftig gerührt wird, fallen nach kurzer Zeit dunkelbraune Kristalle aus, die abfiltriert und mit Methanol und Petroläther gewaschen werden. Das Produkt wird kurze Zeit im Exsikkator getrocknet. Beim Erwärmen zerfällt es plötzlich bei ungefähr 85° . Ausb. 0.5 g (33.4% d. Th.).

$(\text{CH}_2\text{NOS})_2\text{Cu}$ (215.7) Ber. C 11.13 H 1.86 N 12.98 S 29.63 Cu 29.42
Gef. C 10.92 H 1.83 N 12.56 S 29.63 Cu 29.16

Trifluor-thioacetamid: In die ätherische Lösung von *Trifluoracetonitril*⁷⁾, der 1 ccm Pyridin zugesetzt worden war, wurde unter Kühlung mit Aceton/Kohlensäure von -80° $2\frac{1}{2}$ Stdn. lang ein trockener H_2S -Strom eingeleitet. Bei dieser Temperatur blieb der Ansatz über Nacht stehen. Der nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende, zunächst flüssige Rückstand kristallisierte alsbald in langen Nadeln, die rasch abgesaugt wurden. Nach Umkristallisieren aus Äther betrug die Ausb. 37% d. Th.; Schmp. $42-43^{\circ}$.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{NS}$ (129.1) Ber. C 18.61 H 1.56 N 10.85 S 24.83
Gef. C 18.88 H 1.65 N 10.66 S 25.12

Eine etwa 10 Tage alte Probe von etwa 2 g explodierte beim Aufbewahren im Tiefkühlschrank.

Oxydation von Trifluor-thioacetamid: Bei Oxydation in salpetersaurer und in neutraler methanolischer Lösung mit H_2O_2 entstand vorübergehend eine mit FeCl_3 reagierende Substanz. Sie war in dem Oxydationsansatz im Tiefkühlschrank einige Tage haltbar, konnte jedoch nicht isoliert werden.

⁷⁾ H. GILMAN und R. G. JONES, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1458 [1943].

Sarkosin-thioamid-HCl: Die Lösung von 3.2 g *Methylaminoacetonitril-HCl* in 30 ccm Dioxan wurde unter Rühren mit 3 g Triäthylamin in 10 ccm Dioxan versetzt, nach Zusatz von 4 Tropfen Pyridin mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mehrere Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Die entstandene orangefarbene Lösung wurde mit Salzsäure in Äther behandelt. Es fiel ein gelbliches Öl aus, das nach Aufbewahrung im Eisbad zum größten Teil kristallisierte. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Essigester und Isopropylalkohol/Essigester erhielt man farblose Blättchen; Schmp. 145–146°, Ausb. 2.53 g (60% d. Th.).

$C_3H_8N_2S \cdot HCl$ (140.6) Ber. C 25.63 H 6.45 N 19.93 Gef. C 25.63 H 6.54 N 19.21

Die Dioxanlösung des Thioamids färbt sich unter der Wirkung des Luftsauerstoffes rot.

Die Oxydation des *Sarkosin-thioamid-hydrochlorids* mit H_2O_2 führte zwar reproduzierbar zu einer papierchromatographisch nachweisbaren Verbindung, die mit Jodazid und $FeCl_3$ reagierte. Es konnte aber keine Substanz isoliert werden. Die Isolierung einer geringen Menge von Kristallen, die sich schnell unter Bräunung zersetzten, gelang aus einem Ansatz, in dem die Salzsäure durch eine äquivalente Menge Natriummethylat neutralisiert worden war. Schmp. 93–98°.

Cyclohexan-thiocarbonsäureamid: 2.5 g *Cyclohexylcyanid* wurden mit 50 ccm absol. Alkohol, in dem vorher 0.5 g Na gelöst worden waren, vermischt und in einem Bombenrohr auf –10° abgekühlt. Nun wurde bis zur Sättigung H_2S eingeleitet, das Bombenrohr zugeschmolzen und 6 Stdn. auf 90° erhitzt. Der Alkohol und überschüss. *Cyclohexylcyanid* wurden unter vermindertem Druck verdampft. Der erstarrte Rückstand wurde in 5 ccm Benzol gelöst. Die Lösung wurde mit einem ccm verd. Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung auf dem Dampfbad auf etwa 2 ccm eingengt und mit 20 ccm Petroläther versetzt. Das ausgefallene Thioamid wurde abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet. Schmp. 116°, Ausb. 0.2 g (6% d. Th.).

$C_7H_{13}NS$ (143.2) Ber. N 9.78 Gef. N 9.52

Phenyl-thioacetamid-S-oxyd wurde nach KITAMURA dargestellt³⁾. Die Literaturangaben bezüglich Schmelzpunkt und Ausbeute wurden bestätigt.

α-Amino-phenylthioacetamid wurde nach A. H. COOK, J. HEILBRON und A. P. MAHADEVAN dargestellt⁸⁾.

Thiobenzamid-S-oxyd: Aus 0.72 g *Thiobenzamid* wurden nach KITAMURA³⁾ 0.436 g (54% d. Th.) *Thiobenzamid-S-oxyd* erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser mit einem H_2O_2 -Gehalt von etwa 3% bei 133–134° schmolz (Lit.³⁾: 128–129°).

p-Nitro-thiobenzamid-S-oxyd: 0.18 g nach S. ISHIKAWA⁹⁾ aus *p-Nitro-benzonitril* und Thioessigsäure dargestelltes *p-Nitro-thiobenzamid* (~1 mMol) wurden bei Raumtemperatur mit 0.2 ccm (~1.8 mMol) Perhydrol behandelt, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 40° stieg. Das Thioamid-S-oxyd kristallisierte spontan aus der Lösung. Schmp. 165–167°, Ausb. 0.1 g (51% d. Th.).

$C_7H_6N_2O_3S$ (198.2) Ber. C 42.41 H 3.05 N 14.14 Gef. C 42.41 H 2.94 N 14.18

p-Amino-thiobenzamid-S-oxyd: Das für die Oxydation als Ausgangsmaterial benötigte *p-Amino-thiobenzamid* wurde durch direkte Einwirkung von H_2S auf *p-Nitro-benzonitril* nach der Methode von A. E. S. FAIRFULL, J. L. LOWE und O. A. PEAK¹⁰⁾ erhalten, nachdem sich herausgestellt hatte, daß die vorherige Reduktion zum *p-Amino-benzonitril* nicht notwendig ist und die Ausbeute am Thioamid verminderte.

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1949, 1061.

⁹⁾ Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 1927, 7, 301; C. 1928 I, 1765.

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 742.

In eine Lösung von 10 g *p*-Nitro-benzonitril in 90 ccm Pyridin und 7 g Triäthylamin wurde bei Raumtemperatur 4 Stdn. lang H_2S eingeleitet. Die dunkelrote Lösung wurde auf Eis gegossen. Man erhielt 8 g eines gelbbraunen Niederschlages, der mit Methanol ausgezogen wurde, wobei etwa die Hälfte ungelöst blieb. Der in Methanol lösliche Teil wurde aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 3 g (27% d. Th.); Schmp. 170–174°. FAIRFULL und Mitarbeiter¹⁰⁾ fanden einen Schmp. 168–170°.

0.305 g *p*-Amino-thiobenzamid (2 mMol) wurden mit 2 ccm einer methanolischen Lösung übergossen, die in 10 ccm 1.1 cm Perhydrol enthält. Durch äußere Kühlung wurde die Reaktionstemperatur zwischen 35 und 40° gehalten. Gegen Ende der Reaktion begann das Thioamid-S-oxyd auszukristallisieren. Man dampfte auf ein kleines Volumen ein, saugte die ausgeschiedenen Kristalle ab und wusch mit Wasser. Sie stellten papierchromatographisch reines *p*-Amino-thiobenzamid-S-oxyd dar. Schmp. 108–114°, Ausb. 0.225 g (67% d. Th.). Durch Umkristallisieren aus Wasser und Pyridin/Benzol/Petroläther erhält man zitronengelbe Kristalle, die bei 115° schmelzen. Die Schmelze ist tiefrot. An der Luft färben sich die Kristalle der Verbindung rot.

$C_7H_8N_2OS$ (168.2) Ber. C 49.99 H 4.80 N 16.66 S 19.06
Gef. C 49.74 H 4.70 N 16.12 S 18.84

p-Dimethylamino-thiobenzamid wurde nach F. SACHS¹¹⁾ dargestellt. Schmp. 110–111° (Lit.¹¹⁾: 109°).

p-Acetamino-thiobenzamid-S-oxyd: 0.355 g *p*-Acetamino-thiobenzamid wurden unter Erwärmen in 8 ccm Methanol gelöst. Nachdem die Temperatur wieder auf etwa 30° gefallen war, wurden ohne Rücksicht auf auskristallisierendes Thioamid 0.3 ccm Perhydrol zugesetzt, unter dessen Einwirkung sich die bereits ausgeschiedenen Kristalle wieder lösten. Nach 10 Min. wurden 12 ccm Wasser zugesetzt und die Lösung mit Eis gekühlt. Nach 1 Stdn. wurde von dem entstandenen Kristallbrei abgesaugt. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 172–174°, Ausb. 0.32 g (80% d. Th.), berechnet auf die mit 1 Mol. Wasser kristallisierende Substanz. Die i. Hochvak. getrocknete Verbindung ist sehr hygroskopisch. Es wurde daher nur die folgende, nicht gut stimmende Analyse erhalten:

$C_9H_{10}N_2O_2S$ (210.2) Ber. C 51.42 H 4.80 N 13.32 Gef. C 50.18 H 5.22 N 12.79

Dagegen stimmt die Analyse der lufttrockenen Substanz befriedigend mit den für das Monohydrat berechneten Werten überein.

$C_9H_{10}N_2O_2S \cdot H_2O$ (228.3) Ber. C 47.36 H 5.30 N 12.20 S 14.05
Gef. C 47.10 H 5.47 N 12.30 S 13.59

Thiopicolinsäureamid-S-oxyd: Die Lösung von 6.3 g *Thiopicolinsäureamid* in 90 ccm Methanol wurde tropfenweise mit 5.7 ccm Perhydrol versetzt, hierauf 10 Min. auf 60° erwärmt und in unmittelbarem Anschluß hieran das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in der Kälte in CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung mit Petroläther gefällt. Die Fällung wurde unter Verwendung von Carboraffin aus warmem CH_2Cl_2 /Petroläther umkristallisiert. Orangegelbe Kristalle. Schmp. 136–138°, Ausb. 2.82 g (40% d. Th.).

$C_6H_6N_2OS$ (154.2) Ber. C 46.73 H 3.82 N 18.17 Gef. C 46.40 H 3.80 N 18.00

6-Methyl-thiopicolinsäureamid-S-oxyd: Die Lösung von 0.91 g *6-Methyl-thiopicolinsäureamid* (6 mMol) in Methanol wurde mit 1 ccm Perhydrol (8.5 mMol) behandelt. Durch äußere Kühlung wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 35 und 40° gehalten. Nach

¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 525 [1905].

Abklingen der Reaktion fiel das *Thioamid-S-oxyd* in Nadeln aus. Ausb. 0.59 g (59% d. Th.). Schmp. 157–160° (aus Methanol).

$C_7H_8N_2OS$ (168.2) Ber. C 50.00 H 4.80 N 16.67 S 19.12

Gef. C 50.25 H 4.78 N 16.82 S 19.30

Thionicotinsäureamid-S-oxyd: 5.5 g *Thionicotinsäureamid* wurden in der beim *Thioisonicotinsäureamid-S-oxyd* beschriebenen Weise mit 7.5 ccm Perhydrol umgesetzt. Das Reaktionsprodukt kristallisierte spontan aus. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug nach dem Umkristallisieren aus Pyridin 2.8 g (41% d. Th.). Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser, das auch i. Vak. nur schwer zu entfernen ist. Schmp. 132–134°.

$C_6H_6N_2SO \cdot H_2O$ (172.2) Ber. C 41.85 H 4.68 N 16.27 O 18.58 S 18.62

Gef. C 41.64 H 4.54 N 15.95 O 18.60 S 18.34

Thioisonicotinsäureamid-S-oxyd: 5.5 g *Thioisonicotinsäureamid* (0.05 Mol) wurden in 50 ccm Pyridin unter Erwärmen gelöst und die Lösung auf +30° abgekühlt. 6.5 ccm Perhydrol (0.058 Mol) wurden tropfenweise so zugesetzt, daß die Temperatur 60° nicht überschritt. Alsdann ließ man die Temperatur auf etwa 30° absinken; die dabei erfolgende Kristallabscheidung wurde im Tiefkühlschrank vervollständigt. Nach 3 Stdn. wurde abgesaugt, die Mutterlauge i. Vak. auf ein kleines Volumen eingedampft und nochmals zur Kristallisation in den Tiefkühlschrank gestellt. Die orangefarbenen Kristalle wurden zweimal mit Pyridin und zweimal mit Wasser gewaschen. Ausb. 4.7 g (77% d. Th.). Schmp. 177–179° (aus Pyridin).

$C_6H_6N_2OS$ (154.2) Ber. C 46.73 H 3.92 N 18.17 O 10.38 S 20.84

Gef. C 46.83 H 4.11 N 18.35 O 10.40 S 20.72

An der Luft färbt sich die Verbindung oberflächlich rotorange. Löslich in Alkohol, Methanol, Pyridin; wenig löslich in Wasser, Essigester.

Wäßrige und besonders methanolische Lösungen der Verbindung färben sich unter Zersetzung rotorange. Die Lösungen werden sauer. Durch Zusatz von Pyridin können solche Lösungen weitgehend stabilisiert werden.

Oxydation von Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff): Die Lösung von 0.64 g *Dithiooxamid* in 4 ccm Pyridin wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit 1.5 ccm Perhydrol versetzt, so daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 30° nicht überschritt. Gegen Ende der Reaktion machte sich ein deutlicher Geruch nach HCN bemerkbar. Nach 48 Stdn. war der in der Tabelle erwähnte Fleck, der mit $FeCl_3$ blaugrün reagierte, verschwunden und nur noch ein mit $FeCl_3$ rotbraun reagierender Fleck mit dem R_f -Wert des SCN -Ions vorhanden. Die Lösung wurde eingedampft, mit HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$ versetzt. Es wurde ein Niederschlag erhalten, der sich langsam schwarz färbte und in NH_3 teilweise löslich war. Aus der ammoniakalischen Lösung ließ sich nach dem Ansäuern mit $AgNO_3$ ein fast farbloser Niederschlag ausfällen. Nach zweimaligem Umfällen in der gleichen Weise zeigte der Niederschlag das gleiche IR-Spektrum wie Silberrhodanid.