

GÜNTER KRESZE, ANTON HORN, RAINER PHILIPPSON
und ACHIM TREDE

Reaktionen mit *N*-Sulfinylverbindungen, III¹⁾

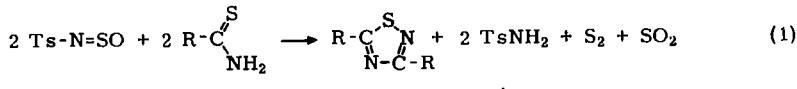
**1.2.4-Thiadiazole, *N*-Arylsulfonyl-amidine und -guanidine
bei Umsetzungen mit Thionverbindungen.
N-Sulfinylierung von Hydraziden**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 9. April 1965)

Anwendungsbereich und mögliche Mechanismen für die im Titel genannten Umsetzungen werden beschrieben.

Wir hatten vor einiger Zeit²⁾ kurz die Umsetzung von *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid (**1**) mit einigen Thionamiden (**2**) zu 3,5-disubstituierten 1,2,4-Thiadiazolen (**3**) nach Gleichung (**1**) beschrieben.



1 **2a-i** **3a-g** **4**

- | | |
|--|---|
| a: R = CH ₃ | e: R = C ₆ H ₅ CH ₂ |
| b: R = C ₆ H ₅ | f: R = (C ₆ H ₅) ₂ N |
| c: R = (p)Cl-C ₆ H ₄ | g: R = C ₂ H ₅ O |
| d: R = (p)CH ₃ O-C ₆ H ₄ | h: R = C ₆ H ₅ NH |
| | i: R = H |

Wir haben seither den Geltungsbereich, den Verlauf und den Mechanismus dieser komplexen Reaktion näher untersucht und haben dabei Thionamide, Thioharnstoffe und andere Thionkohlensäurederivate eingesetzt.

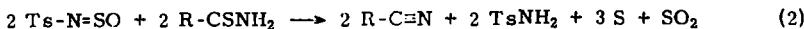
Als allgemeines Ergebnis kann vorweggenommen werden: Außer nach Weg (**1**) können nach unseren bisherigen Versuchen Thionverbindungen mit **1** in zweierlei Weise reagieren: zu Nitrilen (**5**) und Toluolsulfonamid (**4**) sowie zu *N'*-[*p*-Toluolsulfonyl]-amidinen (**7**) (bzw. -guanidinen, s. u.).

Diese Umsetzungsart (**3**) beschrieb vor kurzem auch *Senning*³⁾. Welcher der drei Wege (**1**)–(**3**) bevorzugt eingeschlagen wird, hängt von der Struktur der Thionverbindung und von den Reaktionsbedingungen ab. Die Einzelergebnisse sollen daher getrennt nach den Verbindungsklassen geschildert werden.

¹⁾ II. Mitteil.: *R. Albrecht und G. Kresze*, Chem. Ber. **98**, 1205 (1965).

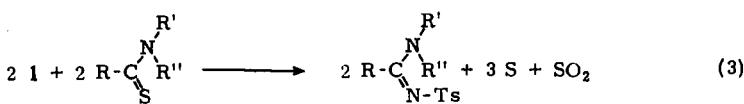
²⁾ *G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla und A. Trede*, Angew. Chem. **74**, 135 (1962), dort S. 144; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 89 (1962).

³⁾ *A. Senning*, Acta chem. scand. **18**, 958 (1964).



5a: R = C₆H₅
 b: R = (p)Cl-C₆H₄
 c: R = (p)CH₃O-C₆H₄

d: R = (C₆H₅)₂N
 e: R = C₆H₅NH



6(2)

	R	R'	R''
6a	C ₆ H ₅	H	CH ₃
b	C ₆ H ₅	H	C ₄ H ₉
c	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
d	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃

7

	R	R'	R''
7a	H	H	H
b	C ₆ H ₅	H	C ₄ H ₉
c	C ₆ H ₅	H	C ₄ H ₉
d	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
e	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
f	(C ₆ H ₅) ₂ N	H	H

ERGEBNISSE

Wie Tab. 1 zeigt, entstehen bei der Reaktion von 1 mit aliphatischen oder aromatischen Thionamiden der Form $\text{RC}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \end{array}\text{NH}_2$ — mit Ausnahme von Thioformamid — in mäßiger bis befriedigender Ausbeute die 3,5-disubstituierten 1,2,4-Thiadiazole 3. Daneben verläuft die Umsetzung auch nach Weg (2): als Neben- und zum Teil auch Hauptprodukte werden die Nitrile 5 gefunden. Das Ausbeutenverhältnis 3 : 5 scheint vom Lösungsmittel abhängig zu sein: Relativ günstig auf die 3-Bildung wirken Nitromethan, Chloroform bzw. Methylenchlorid, während in Benzol, aber auch in Acetonitril bei Thiobenzamid (2b) als Ausgangsmaterial die Benzonitril-(5a)-Bildung überwog.

Der Ersatz von 1 durch andere *N*-Sulfinyl-sulfonamide hat anscheinend keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion: die Umsetzung von 2b mit *N*-Sulfinyl-methansulfonamid in Chloroform führt wie die Reaktion mit 1 zum 3,5-Diphenyl-thiadiazol (3b). *N*-Sulfinyl-amine sind dagegen nicht zur 3-Darstellung geeignet: Bei der Reaktion von 2b mit *N*-Sulfinyl-anilin muß unter sehr viel härteren Bedingungen (48 Stdn. bei 100°) gearbeitet werden, damit eine Bildung von 3b überhaupt nachweisbar ist.

Bei den *N*-Alkyl- oder *N*-Aryl-thiobenzamiden nimmt die Umsetzung zwangsläufig einen anderen Verlauf: nach Gleichung (3) werden hier die *N*-substituierten *N'*-[*p*-Toluolsulfonyl]-amidine 7 gebildet. Auch Thioformamid reagiert zum Teil nach diesem Schema. Hauptprodukt ist jedoch 4. Bei *N,N*-Dimethyl-thioacetamid und Thiomiperidon konnten wir außer 4 keine anderen definierten Produkte isolieren.

Wie Tab. 2 zeigt, sind auch bei den Thionkohlensäurederivaten die drei Umsetzungsarten (1)–(3) möglich. Alle drei Wege nebeneinander werden bei der Reaktion von 1

Tab. 1. Umsetzung von 1 mit Thionamiden

Ausgangsstoff	R	Lösungs-mittel	Reaktionszeit (Stdn.)	% Reinausb.		
<i>N</i> -unsubstituierte Thionamide						
2a	CH ₃	CHCl ₃	3	3a , 62		
2b	C ₆ H ₅	CHCl ₃	2	3b , 87		
		CH ₂ Cl ₂	2	73		
		CH ₃ NO ₂	2	75		
		C ₆ H ₆	2	20 ^{a)}		
		CH ₃ CN	2	30 ^{b)}		
		CHCl ₃	3	66 ^{c)}		
2c	(<i>p</i>)Cl—C ₆ H ₄	CH ₂ Cl ₂	5	3c , 15 ^{d)}		
		CH ₃ NO ₂	5	35 ^{d)}		
2d	(<i>p</i>)CH ₃ O—C ₆ H ₄	CH ₃ NO ₂	5	3d , 27 ^{d)}		
2e	C ₆ H ₅ CH ₂	CHCl ₃	40	3e , 33 ^{e)}		
2i	H	CHCl ₃	16	7a , 42 ^{f)}		
<i>N</i> -substituierte Thionamide						
	R	R'	R''			
6a	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CHCl ₃	16	7b , 42
6b	C ₆ H ₅	H	C ₄ H ₉	CHCl ₃	16	7c , 53
6c	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	CHCl ₃	16	7d , 62
6d	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CHCl ₃	16	7e , 71
				CHCl ₃	16	40

a) Daneben 36% 5a isoliert.

b) 67% 5a.

c) Mit 2 Mol I, Nebenprodukt 18% N-Tosyl-benzamidin (7 g).

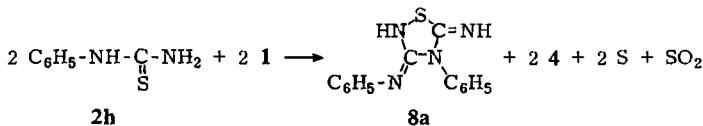
d) Im Rohprodukt durch IR-Spektrum 5b bzw. 5c nachgewiesen.

e) Sehr langsame Reaktion.

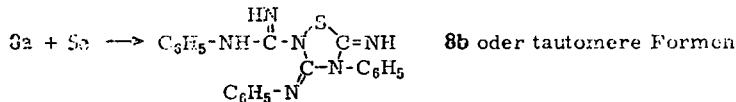
f) Hauptprodukt ist 4,7a fällt zusammen mit 4 aus der Reaktionslösung aus und kann durch Umkristallisieren aus Äthanol/Äthylacetat getrennt werden.

mit *N,N*-Diphenyl-thioharnstoff (**2f**) beschrifteten: Hauptprodukt ist hier das Diphenylcyanamid (**5d**), die nach (1) bzw. (3) zu erwartenden Produkte, 3,5-Bis-diphenylamino-1,2,4-thiadiazol (**3f**) und *N,N*-Diphenyl-*N'*-[*p*-toluolsulfonyl]-guanidin (**7f**) können jedoch ebenfalls isoliert werden.

Bei Thiocarbamidsäure-*O*-äthylester (**2g**) wurde nur 3,5-Diäthoxy-1,2,4-thiadiazol (**3g**) isoliert. *N*-Phenyl-thioharnstoff (**2h**) liefert die auch durch H₂O₂-Oxydation der Verbindung erhältliche „Hectorsche Base“ **8a**, deren Konstitution *Kurzer*⁴⁾ vor einiger Zeit elegant bewies:



Daneben wurde Phenylcyanamid (**5e**) gefunden, das sich bei der Reaktion in siegendem Chloroform an das primär entstandene **8a** addiert:



N,N'-Diphenyl-thioharnstoff gibt mit **1** Diphenylcarbodiimid.

⁴⁾ F. Kurzer und P. M. Sanderson, J. chem. Soc. [London] 1963, 3336.

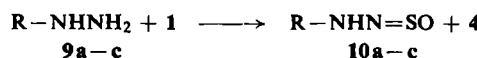
Tab. 2. Umsetzung von 1 mit Thioharnstoffen und Analogen

Ausgangs-stoff	R	Lösungs-mittel	Reaktions-zeit (Std.)	3 bzw. 8	Reinausb.
				5	7
2f	(C ₆ H ₅) ₂ Na ^{a)}	CHCl ₃	16	3f, 8%	5d, 60% 7f, 8%
2g	C ₂ H ₅ O	CHCl ₃	40	3g, 25%	—
2h	C ₆ H ₅ NH	CHCl ₃ , 20°	24	8a, 45%	5e
		CHCl ₃ , 61°	4	8b, 50%	—
6	R = C ₆ H ₅ NH R' = C ₆ H ₅ R'' = H	CHCl ₃	16	C ₆ H ₅ N=C=NC ₆ H ₅ , 47%	

a) Bei diesem Ansatz erfolgte die Trennung der Reaktionsprodukte durch Chromatographie an Kieselgel (Merck, 0.2–0.5 mm).

Eine Abschätzung der relativen Reaktivität des CSNH₂-Systems im Vergleich mit anderen sulfinylierbaren Gruppierungen ist bei Thiosemicarbazid möglich. An dieser Stelle seien kurz unsere bisherigen Ergebnisse zur Sulfinylierung von Hydraziden zusammengestellt.

Die Hydrazinogruppe >N–NH₂ selbst ist recht leicht in das N-Sulfinylderivat >N–NSO überführbar. Die N-Sulfinyl-hydrazide, die sich von Carbonsäuren, Sulfonsäuren u. ä. ableiten, sind allerdings thermisch so labil, daß Klamann und Mitarbb.⁵⁾ bei der Umsetzung von Hydraziden mit SOCl₂ nur die Isolierung von Folgeprodukten gelang. Unter den milden Bedingungen der Sulfinylierung mit 1 lassen sich die N-Sulfinylderivate 10a–c bei Benzhydrazid (9a), 4-Phenyl-semicarbazid (9b) und p-Toluolsulfonsäure-hydrazid (9c) als Rohprodukte isolieren.



a: R = C₆H₅CO b: R = C₆H₅NHCO c: R = Ts

Diese N-Sulfinyl-hydrazide zerfallen jedoch bei leichtem Erwärmen unter N₂-Abspaltung. Aus 10a entsteht so Benzoesäure, aus 10b Anilin und CO₂. Bei 10c führt die thermische Zersetzung zu p-Toluolsulfinsäure und Bis-[p-toluolsulfonyl]-trisulfid (vgl. auch l. c.⁵⁾).

Bei Thiosemicarbazid reagiert nun *nicht* das Thionamidsystem, sondern nur die Hydrazinogruppe, als Produkt wird 1-Sulfinyl-thiosemicarbazid isoliert. Dieses ist ebenfalls thermisch labil und zersetzt sich beim Erwärmen heftig unter Bildung von H₂O, S, SO₂ und N₂; die alkalische Hydrolyse liefert Thiosemicarbazid zurück.

Nach diesen Ergebnissen ist die Thionamidgruppierung bei der Umsetzung mit N-Sulfinyl-sulfonamiden weniger reaktiv als die Hydrazinogruppe, bei der die Reaktion über eine NH-Addition erfolgen muß.

Bei N,N'-Trimethylen-thioharnstoff konnten wir keine 3-, 5-, 7- oder 8-analogen Produkte isolieren.

DISKUSSION

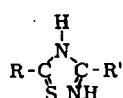
N'-Arylsulfonyl-amidine (7) sind bisher aus Imidsäure-estern durch Umsetzung mit Sulfochloriden, dann mit Ammoniak oder Aminen dargestellt worden⁶⁾. Dort, wo die

5) D. Klamann, H. Krämer und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 95, 2694 (1962).

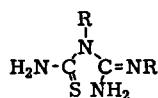
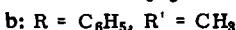
6) a) S. J. Angyal und W. K. Warburton, Austral. J. sci. Res. 4a, 93 (1951), C. A. 45, 7041b (1951); b) H. J. Barber, J. chem. Soc. [London] 1943, 101.

Thionamide gut zugänglich sind, dürfte das hier beschriebene Verfahren günstiger und bequemer sein.

Der Übergang Thionamid → 1,2,4-Thiadiazol (im Fall aromatischer Reste in **2** und von **2g**) sowie die Umsetzung von Thioharnstoffen zu Hectorschen Basen **8** ist mit vielerlei Reagenzien zu verwirklichen⁷⁾ (z. B. SOCl_2 , (*p*)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$, H_2O_2 , Halogen, S_2Cl_2), allerdings versagen viele Verfahren z. B. bei den aliphatischen **2**-Verbindungen. Hier könnte die Reaktion mit **1** für präparative Zwecke günstig sein. In der letzten Zeit haben vor allem *Kurzer* und *Sanderson*⁴⁾ sowie *Goerdeler* und *Porrmann*⁸⁾ über den Verlauf der oben formulierten Umsetzung gearbeitet. Als Zwischenprodukte haben diese Autoren die offenkettigen Thioacylamidine **11** erkannt, die mit Oxydationsmitteln das Thiadiazolsystem **3** bilden. Die Verbindungen **11** entstehen⁸⁾ aus Thionamiden **2** und Nitrilen **5** beim Einleiten von HCl , im Fall der monosubstituierten Thioharnstoffe werden dabei die Verbindungen **12**⁴⁾ (in ihren tautomeren Formen)



11a: $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5$



12

isoliert, deren Oxydation zwangsläufig zu den Hectorschen Basen **8** führt. Die Bildung jeweils gleicher Produkte — **3** bzw. **8** — bei der Umsetzung von Thionamiden bzw. Thioharnstoffen mit **1** einerseits und mit den obengenannten Reagenzien andererseits legt es nahe, daß auch bei unserer Umsetzung **11**- bzw. **12**-Verbindungen Zwischenprodukte sind. Zur Prüfung dieser Hypothese haben wir folgende Versuche durchgeführt:

Das Reaktionsgemisch aus **1** und **2b** in Chloroform färbt sich vorübergehend ähnlich rot wie eine *N*-Thiobenzoyl-benzamidin-(**11a**)-Lösung. Leitet man HCl in diese rote Reaktionslösung ein, so fällt mit 95-proz. Ausbeute **11a**-Hydrochlorid aus, das durch die Übereinstimmung des IR-Spektrums mit dem von authentischem Material und Vergleich der IR-Spektren und des Misch-Schmelzpunkts der freien Base und des Hydrolyseproduktes, *N*-Thiobenzoyl-benzamid, identifiziert wurde. **11**-(**12**)-Verbindungen treten demnach intermediär bei unserer Umsetzung auf.

Daß diese Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen zum Thiadiazol **3b** oxydiert werden können, wurde durch Umsetzung von **11a** mit **1** in Chloroform bei Raumtemperatur nachgewiesen: Quantitativ entstand dabei **3b**, auch in Gegenwart äquivalenter Mengen an Thioacetamid (**2a**), das von allen untersuchten Thionamiden am leichtesten mit *N*-Sulfinylverbindungen reagiert. Die Folgereaktion **11** + **1** → **3** verläuft demnach viel schneller als die Bildung der **11**-Verbindung aus **2**. Wir glauben im übrigen, daß **1** nicht allein als Oxydationsmittel zu fungieren braucht, da von den ersten Reaktionsstufen her „ $\text{S}_2\text{O}^{\cdot}$ “ oder analoge Verbindungen für die Oxydation **11** → **3** vorhanden sind.

⁷⁾ L. L. Bambas, „The Chemistry of Heterocyclic Compounds“, S. 54, Interscience Publ., New York 1952.

⁸⁾ J. Goerdeler und H. Porrmann, Chem. Ber. **94**, 2856 (1961), **95**, 627 (1962).

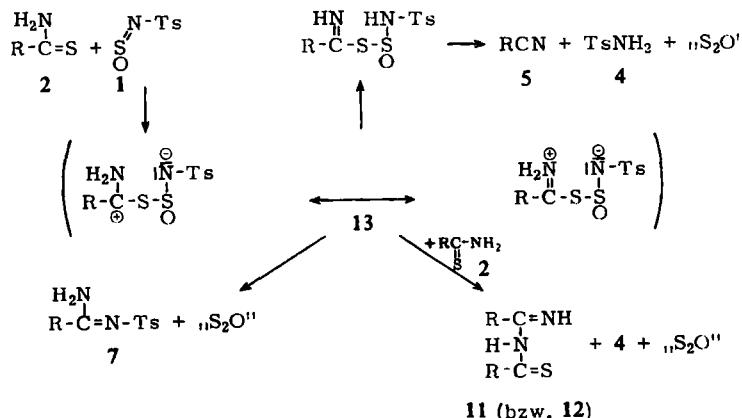
Es bleibt die Frage, wie **11** gebildet wird. Da neben den Thiadiazolen, deren Bildung über die **11**-Verbindungen erfolgt, in vielen Fällen die Nitrile **5** und die Sulfonylamidine **7** entstehen, kann man hierfür grundsätzlich folgende Hypothesen aufstellen:

- 5** oder **7** sind *Zwischenprodukte* bei der Bildung von **11**
- 5**, **7** und **11** entstehen parallel über eine gemeinsame *Zwischenstufe*
- die drei Produkte werden schon in den ersten Reaktionsstufen auf verschiedenen Wegen gebildet.

Die erste Annahme ist prüfbar. **11**-Verbindungen werden in der Tat aus Nitrilen und Thioamiden hergestellt⁴⁾, die Bedingungen sind jedoch wesentlich anders als bei unseren Versuchen (Sättigen mit HCl, 30 Stdn. Reaktionszeit!). Wäre die Reaktionsfolge **2** + **1** → **5**; **2** + **5** → **11**; **11** + **1** → **3** von Bedeutung, so sollten bei der Umsetzung von Thiobenzamid (**2b**) in Acetonitril aus dem Additionsprodukt **11b** die isomeren Methyl-phenyl-1,2,4-thiadiazole entstehen; dies ist nicht der Fall. Genau so wenig wurden „Kreuzprodukte“ bei der Reaktion von Thioacetamid (**2a**) in Benzoni-tril (**5a**) erhalten. Die Nitrile sind demnach nicht als Vorstufen der **11**-Derivate anzusehen.

Ob andererseits die Sulfonylamidine (**7**) mit den Thionamiden zu **11** reagieren können (**2** + **1** → **7**; **7** + **2** → **11** + **4**), haben wir an den Umsetzungen von **2b** mit **7a** und **7b** nachgeprüft. Unter unseren Reaktionsbedingungen ließ sich die oben formulierten Umsetzung nicht verwirklichen; wir glauben daher, daß auch die **7**-Verbundungen als Zwischenprodukte von **11** ausscheiden.

Zwischen den beiden anderen Möglichkeiten — gemeinsame Zwischenstufe für die **3**-, **5**- und **7**-Bildung oder nicht —, ist z. Zt. nicht zu entscheiden. Wir stellen unter Annahme der ersten Möglichkeit folgenden Mechanismus zur Diskussion:



Das (stark positivierte) S-Atom der *N*-Sulfinylverbindung reagiert mit dem negativierten S-Atom der Thiongruppe. Beide Polarisationsarten sind nachgewiesen und üblich: bei den *N*-Sulfinylverbindungen durch die Umsetzung mit Pyridin-*N*-oxiden¹⁾, bei den Thionamiden durch eine Vielzahl von Umsetzungen⁹⁾. Das entstehende dipolare Produkt **13** kann sich in verschiedener Weise stabilisieren:

⁹⁾ R. N. Hurd und G. de la Mater, Chem. Reviews 61, 45 (1961).

- durch inneren Zusammenfall unter S_2O -Abspaltung zum Sulfonylamidin 7,
- durch Protonenübergänge, S_2O - und 4-Abspaltung zum Nitril 5 und
- durch S_N -Reaktion am C-Atom mit dem N-Atom eines zweiten Thionamidmoleküls. Dabei entsteht nach Protonenübergang und S_2O - und 4-Abspaltung das Thioacylamidin 11.

Ein gewisser Anhaltspunkt für die Richtigkeit dieser Vorstellung ist, daß in Gegenwart von Triäthylamin, also bei Erleichterung der Protonenübergänge, aus Thiobenzamid (2b) nur Benzonitril (5a) erhalten wird. Als weiteren Anhaltspunkt werten wir das Ergebnis der Umsetzung von 2b mit überschüssigem 1: neben 66 % 3b wurden hier 18 % *N*-Tosyl-benzamidin gefunden — bei Beschleunigung des ersten Reaktionsschrittes, der 13-Bildung, steht für die 3-Bildung über 11 nicht mehr genügend 2b zur Verfügung, es wird daher als Nebenprodukt auch Sulfonylamidin gebildet.

*Senning*³⁾ formuliert, unserem Vorschlag für die Umsetzung von 1 mit Carbonylverbindungen¹⁰⁾ folgend, auch die Reaktion der Thionverbindungen als „Quasi-Wittig-Reaktion“ unter intermediärer Bildung eines Vierrings. Dies ist jedoch nur bei der Sulfonylamidin-(7)-Bildung wahrscheinlich, die anderen Produkte sind plausibler über ein offenkettiges Zwischenprodukt analog 13 zu erklären. Weitere Versuche sollen die Berechtigung unserer Annahme nachweisen oder widerlegen.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die großzügige Unterstützung unserer Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung der Thionverbindungen mit *N*-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (1)

Allgemeines Verfahren: Zu einer Lösung der betreffenden Thionverbindung in den in Tab. 1 und 2 genannten Lösungsmitteln wird allmählich die äquimol. Menge 1, in dem gleichen Lösungsmittel gelöst, gegeben. Bei jeder Zugabe tritt — besonders bei den Thiobenzamiden — vorübergehend Rotfärbung, in anderen Fällen Farbvertiefung auf; bei 2a erwärmt sich die Lösung. Der Ansatz wird nach der 1-Zugabe während der in den Tabellen 1 und 2 genannten Zeit unter Rückfluß gekocht. Das bei Verlauf der Reaktion nach Gleichung (1) oder (2) ausgefallene *p*-Toluolsulfonamid (4) wird abfiltriert, restliches 4 wird durch Ausschütteln der Lösung mit 5-proz. Natronlauge beseitigt. Die Lösung wird destilliert. Dabei wird gegebenenfalls das Nitril (5) durch Fraktionieren abgetrennt. Der Rückstand — 1,2,4-Thiadiazol (3), Hectorsche Base (8) oder *N'*-[*p*-Toluolsulfonyl]-amidin bzw. -guanidin (7) — wird durch Umkristallisieren oder Destillieren getrennt; die dazu benutzten Lösungsmittel sowie die Eigenschaften der Produkte sind in Tab. 3 und 4 angegeben, die Ausb. sowie gegebenenfalls Abweichungen von dem allgemeinen Verfahren sind in Tab. 1 und 2 genannt.

N-Sulfinyl-benzhydrazid: 21.7 g 1 werden in 300 ccm absol. Chloroform gelöst und bei Raumtemperatur portionsweise mit 13.5 g Benzhydrazid versetzt. Das Hydrazid löst sich unter schwacher Erwärmung und Gelbfärbung auf, nach kurzer Zeit fällt 4 aus, das nach 5 Stdn. abfiltriert wird (16.3 g). Aus der Lösung werden durch Einengen und Fällen mit Petroläther 14 g (77%) gelbes rohes *N*-Sulfinyl-benzhydrazid, Schmp. 50–55° (Zers.), isoliert. Mit warmem Wasser wird die Verbindung zu SO_2 und Benzhydrazid hydrolysiert. Analog wurden dargestellt:

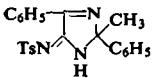
I-Sulfinyl-4-phenyl-semicarbazid: Schmp. 137–139° (Zers.) (aus Benzol), Ausb. fast quantitativ.

¹⁰⁾ *G. Kresze und R. Albrecht, Angew. Chem. 74, 781 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 595 (1962).*

Tab. 3. Dargestellte 1,2,4-Thiadiazole 3 bzw. 1,2,4-Thiadiazolidine 8

Produkt	R	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse/Lit.-Schmp. (Sdp.)
				C H N S
3a	CH ₃	Sdp. 146–148°		Sdp. 140–145° ^{b)} , ^{11a)}
3b	C ₆ H ₅	89–90° (Äthanol)		91° ^{11b)}
3c	(p)Cl—C ₆ H ₄	161–162° (Äthanol)	C ₁₄ H ₈ Cl ₂ N ₂ S (307.1)	Ber. 54.74 2.60 9.12 Gef. 54.64 2.74 8.82
3d	(p)CH ₃ O—C ₆ H ₄	139–140° (Äthanol)	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (298.1)	Ber. 64.44 4.70 9.38 Gef. 64.77 4.85 9.08
3e	C ₆ H ₅ CH ₂	39° (wäßr. Äthanol)		41° ^{11c)}
3f	(C ₆ H ₅) ₂ N	155° (Äthanol)	C ₂₆ H ₂₀ N ₄ S (420.3)	Ber. 74.28 4.78 13.33 Gef. 74.58 5.27 13.23
3g	C ₂ H ₅ O	48–49° (wäßr. Äthanol)		52–53° ^{11d)}
8a		182° (Äthanol)		185–186° ^{11e)}
8b		205° (wäßr. Äthanol)	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ S (386.2)	Ber. 65.26 4.70 21.75 8.30 Gef. 65.11 4.81 21.62 8.07

Tab. 4. N'-[p-Toluolsulfonyl]-amidine 7

Produkt	R	R'	R''	Schmp.	Analysen	
					C H N S	
7a	H	H	H	168° (Acetonitril)	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ S (198.1)	Ber. 48.48 5.05 14.14 16.16 Gef. 48.44 5.21 14.29 16.28
7b	C ₆ H ₅	H	CH ₃	134° (Äthylacetat)	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (288.2)	Ber. 62.50 5.55 9.70 11.11 Gef. 62.16 5.72 9.21 10.94
7c	C ₆ H ₅	H	C ₄ H ₉	116–118° (Äthylacetat)	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ S (330.8)	Ber. 65.45 6.66 8.45 Gef. 65.43 6.88 8.10
7d	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	144–146° (Äthylacetat)	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (350.2)	Ber. 68.57 5.14 8.00 Gef. 68.51 5.30 8.18
7e	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	161–162° (Äthanol)	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (302.2)	Ber. 63.57 5.96 9.27 10.59 Gef. 63.45 6.10 9.04 10.66
7f	(C ₆ H ₅) ₂ N	H	H	142° (Äthanol oder Xylool)	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₂ S (365.2)	Ber. 65.75 5.20 11.50 Gef. 65.30 5.67 11.51
7g	C ₆ H ₅	H	H	147–147.5° (Acetonitril)	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (274.2)	Ber. 61.31 5.10 10.21 Gef. 61.20 5.13 10.09
				203–205° (Äthylacetat)	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₂ S (403.3)	Ber. 68.48 5.21 10.42 7.96 Gef. 68.52 5.27 10.29 8.44

N-Sulfinyl-p-toluolsulfonsäure-hydrazid: Schmp. 80–85° (Zers.), Ausb. 56%.

1-Sulfinyl-thiosemicarbazid: 2.3 g (25 mMol) Thiosemicarbazid werden in 50 ccm absol. Äthylacetat suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von 5.4 g (25 mMol) 1 in 50 ccm absol. Äthylacetat versetzt. Das Thiosemicarbazid löst sich allmählich auf, und nach kurzer Zeit fällt ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Man beläßt über Nacht bei –20° und saugt dann unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Das rohe *1-Sulfinyl-thiosemicarbazid* wird mit trockenem Äthylacetat digeriert, abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet (Ausb. 2.5 g, 71%). Die trockene Verbindung zeigt einen Zers.-P. von 104°. Zur Analyse wird alkalisch quantitativ zum Thiosemicarbazid hydrolysiert.

Versuche zum Mechanismus

a) Isolierung des Zwischenprodukts 11a: Zu 4.0 g 2b in 100 ccm absol. Äther werden unter Eiskühlung 3.3 g 1 in 40 ccm absol. Äther getropft. Nach Rotfärbung der Lösung wird unter weiterer 1-Zugabe trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung trübt sich sofort und färbt sich orange. Nach kurzer Zeit fällt ein rotorangefarbener Niederschlag aus, der 30 Min. nach Reaktionsbeginn abfiltriert und mit Essigester und CS₂ gewaschen wird. Erhalten werden 3.8 g (95%) *N-Thiobenzoyl-benzamidin-hydrochlorid* (entspr. 11a), dessen Identität durch

¹¹⁾ a) W. Walter, Liebigs Ann. Chem. 633, 49 (1960); b) R. v. Walther, J. prakt. Chem. (2), 69, 45 (1904); c) J. Goerdeler und H. Porrmann, Chem. Ber. 95, 627 (1962); d) B. Holmberg, Kem. Tidskr. 41, 249 (1929), C. 1930 I, 1926; e) F. Karrer und P. M. Sanderson, J. chem. Soc. [London] 1963, 3336.

Überführen in die freie Base **11a** (Schmp. 69–70°) und durch Hydrolyse zu *N*-*Thiobenzoylbenzamid* (Schmp. 116.5°), Misch-Schmp. und IR-Spektrervergleich der Derivate bestimmt wird.

b) *Oxydation von 11a durch 1:* Zu 2.0 g **11a** in 25 ccm Chloroform werden tropfenweise 2.0 g **1** in 25 ccm Chloroform gegeben. Die rote Lösung entfärbt sich in kurzer Zeit. Nach 1 stdg. Stehenlassen wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Benzol digeriert, die Benzollösung eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.9 g **3b** (quantitativ), Schmp. 87–88°.

c) *Umsetzung von 2b mit überschüssigem 1:* 13.7 g (100 mMol) **2b** werden in 100 ccm absol. Chloroform suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 43.4 g (200 mMol) **1** in 150 ccm absol. Chloroform versetzt. Dann wird 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, danach noch ca. 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und über Nacht belassen. Das ausgefallene **4** wird abfiltriert und die Chloroformlösung mit 5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Abdestillieren des Chloroforms liefert ein festes Rohprodukt, welches in möglichst wenig Methylenchlorid gelöst und an Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) chromatographiert wird. Bei Entwicklung des Chromatogramms mit Methylenchlorid erhält man 8.0 g **3b** (66%), Schmp. 89–90°. Der in der Säule verbliebene Rest wird mit Äthanol eluiert. Aus Acetonitril erhält man 3.0 g (18%) **7g**, Schmp. 147–147.5°.

$C_{14}H_{14}N_2O_2S$ (274.2) Ber. C 61.31 H 5.10 N 10.21 Gef. C 61.20 H 5.13 N 10.09

[181/65]