

Tetraacetyl-methyl-β-D-gluco-pyranosid: a) Aus 2.88 g Silberperchlorat, 50 ccm Nitromethan, 3.72 g *Methyltrityläther*¹⁰⁾, 6 g Calciumsulfat und 5.75 g *Tetraacetyl-α-D-gluco-pyranosylbromid*. Ausb. 1.5 g (34 % d. Th.); Schmp. 99–100°; $[\alpha]_D^{20}$: –15.9° (CHCl₃). Lit.¹¹⁾: Schmp. 104–105°; Misch-Schmp. 100–102°. $[\alpha]_D^{20}$: –18.2° (CHCl₃).

b) Aus 2.74 g *Methyltrityläther*, 4.1 g *Tetraacetyl-α-D-gluco-pyranosylbromid*, 50 ccm Nitromethan, 6 g Calciumsulfat und 2.3 g Silberfluoroborat in 2.5 ccm Nitromethan. Ausb. 1.5 g (40 % d. Th.); Schmp. 99–101°, Misch-Schmp. 100–102°; $[\alpha]_D^{20}$: –16.8° (CHCl₃).

Tetraacetyl-äthyl-β-D-gluco-pyranosid: a) Aus 2.7 g Silberperchlorat, 50 ccm Nitromethan, 3.75 g *Äthyltrityläther*¹²⁾, 6 g Calciumsulfat und 5.35 g *Tetraacetyl-α-D-gluco-pyranosylbromid*. Ausb. 0.68 g (18 % d. Th.); Schmp. 103°; $[\alpha]_D^{20}$: –21.8° (CHCl₃). Lit.¹¹⁾: Schmp. 106–107°; $[\alpha]_D^{20}$: –22.7° (CHCl₃); Misch-Schmp. 103–105°.

b) Aus 2.88 g *Äthyltrityläther*, 4.11 g *Tetraacetyl-α-D-gluco-pyranosylbromid*, 50 ccm Nitromethan, 6 g Calciumsulfat und 1.9 g Silberfluoroborat in 2 ccm Nitromethan. Ausb. 0.68 g (23 % d. Th.); Schmp. 99–102°, Misch-Schmp. 100–104°; $[\alpha]_D^{20}$: –18.3° (CHCl₃).

10) C. FRIEDEL und J. CRAFTS, Ann. Chimie (6) 1, 503 [1884].

11) W. KOENIGS und E. KNORR, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 957 [1901].

12) W. HEMILIAN, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1203 [1874].

HELLMUT BREDERECK, RUDOLF GOMPPER und DIETHELM BITZER

Formamid-Reaktionen, XV¹⁾

Über *N*-Trityl- und *N*-Xanthyl-carbonsäure- und thiocarbonsäureamide

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 14. Januar 1959)

Säureamide und Thiosäureamide (ausgenommen Thioformamid) setzen sich mit Verbindungen vom Typ des Tritylchlorids bzw. Tritylcarbinols zu *N*-Trityl-amiden bzw. -thioamiden um. Mit Xanthhydrof¹⁾ werden in der Schmelze die *N*-Xanthyl-derivate der Säureamide, in Xylof¹⁾ in Gegenwart von wasserfreiem Zink die der Thiosäureamide erhalten.

In früheren Mitteilungen hatten wir die Umsetzungen von organischen Halogenverbindungen mit Formamid²⁾ und Thioformamid³⁾ beschrieben. Mit Formamid

1) XIV. Mitteil.: H. BREDERECK, R. GOMPPER, K. KLEMM und H. REMPFER, Chem. Ber. 92, 837 [1959].

2) H. BREDERECK, R. GOMPPER und G. THEILIG, Chem. Ber. 87, 537 [1954].

3) H. BREDERECK, R. GOMPPER und H. SEIZ, Chem. Ber. 90, 1837 [1957].

entstehen je nach der Natur der Halogenverbindung und damit ihrer Tendenz, nach einem S_N1 - oder S_N2 -Mechanismus zu reagieren, Formylamine oder Formiate²⁾, mit Thioformamid die Thioformiminoester-hydrohalogenide³⁾.

UMSETZUNGEN MIT SÄUREAMIDEN

Aus Tritylchlorid und einem Überschuß an Formamid (1:10) hatten wir bei 110° und einer Reaktionsdauer von 5 Min. in praktisch quantitativer Ausbeute *N*-Tritylformamid erhalten²⁾. Die gleiche Ausbeute erzielten wir jetzt mit einem geringeren Überschuß an Formamid (4 Moll.) bei 100° und einer Reaktionsdauer von 15 Min. Demgegenüber lassen sich mit den höheren Säureamiden gute Ausbeuten (*N*-Tritylacetamid 96 % d. Th., *N*-Tritylpropionamid 84 % d. Th., *N*-Tritylisobutyramid 85 % d. Th.) nur mit einem großen Säureamidüberschuß (10–16 Mol), hohen Temperaturen (210–220°) und verlängerten Reaktionszeiten (4 bzw. 6 Stdn.) erreichen. Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zwischen Formamid und den höheren Säureamiden sind theoretisch unschwer zu deuten (s. u.).

Außer Tritylchlorid setzten wir auch α -Naphthyl-diphenyl-chlormethan mit Formamid zum *N*-[α -Naphthyl-diphenyl-methyl]-formamid (89 % d. Th.) um.

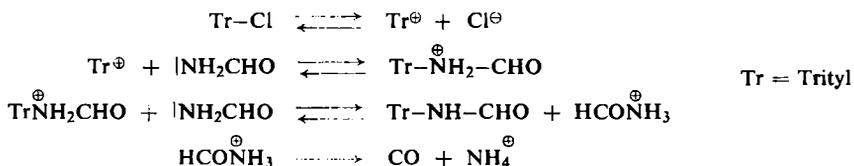
An Stelle von Tritylchlorid ließen sich auch Tritylperchlorat und Tritylcarbinol, ebenso Tritylmethyl- und Trityläthyläther mit Säureamiden zu den *N*-Tritylamiden umsetzen.

Die in neuerer Zeit von G. W. H. CHEESEMAN⁴⁾ durchgeführten Umsetzungen organischer Nitrate mit Acetamid führen ebenfalls zu *N*-substituierten Verbindungen; aus Diphenylmethylnitrat z. B. entsteht mit Acetamid das *N*-[Diphenylmethyl]-acetamid.

Substituierte Amide setzen sich mit Tritylchlorid und auch mit Tritylperchlorat nicht um.

Eine Variation innerhalb der Triarylcarbinole hatte folgendes Ergebnis: Während Tritylcarbinol mit Formamid (170°, 6 Stdn.) glatt *N*-Tritylformamid (85 % d. Th.) lieferte, entstand aus Tris-biphenyl-carbinol Tris-biphenyl-methan (83 % d. Th.) und aus Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-carbinol Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-methan (80 % d. Th.). (Zur Deutung s. u.).

Für die Bildung des *N*-Tritylformamids aus Tritylchlorid und Formamid hatten wir früher²⁾ mehrere Reaktionsschemen aufgeführt. Daneben hatte der eine von uns⁵⁾ folgenden weiteren Mechanismus diskutiert, der sich nunmehr auf Grund der hier beschriebenen Reaktionen als zutreffend erwiesen hat:



⁴⁾ Chem. and Ind. 1954, 281; C. A. 49, 3910 [1955].

⁵⁾ R. GOMPPER, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1953.

FOSSE^{7, 8)} erhielt u. a. bei der Umsetzung von Xanthidrol mit Harnstoff den *N,N'*-Dixanthyl-harnstoff, mit Thioharnstoff den *N,N'*-Dixanthyl-thioharnstoff und mit einer Anzahl von Säureamiden die entsprechenden *N*-Xanthylamide. Thioxanthidrol reagiert analog⁹⁾. Auch Michlers Hydrol setzt sich z. B. mit Nitroanilin, Toluidin und Harnstoff um¹⁰⁾.

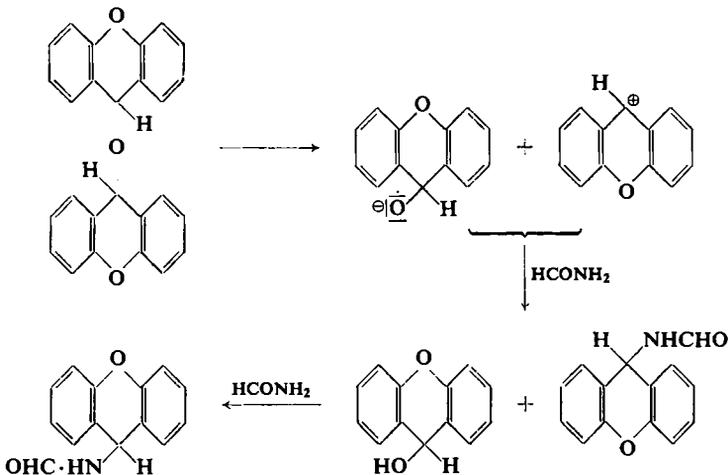
Wir führten die Umsetzungen von Säureamiden und Xanthidrol in der Schmelze durch. Dabei gelang es uns, bei Reaktionszeiten von nur 5–10 Min. die in Tab. 1 angeführten Verbindungen in sehr guten Ausbeuten zu erhalten.

Tab. 1. Umsetzung von Säureamiden mit Xanthidrol in der Schmelze

Säureamid	Reaktionsprodukt	Ausb. (% d. Th.)
Formamid	<i>N</i> -Xanthyl-formamid	86
Benzamid	<i>N</i> -Xanthyl-benzamid	91
Acetamid	<i>N</i> -Xanthyl-acetamid	95
Isobutyramid	<i>N</i> -Xanthyl-isobutyramid	88
<i>p</i> -Nitrobenzamid	<i>N</i> -Xanthyl- <i>p</i> -nitrobenzamid	79

Bei diesen Umsetzungen dissoziiert Xanthidrol rasch in das resonanzstabilisierte Carbeniumion, das mit dem Säureamid unter Abspaltung eines Protons das entsprechende *N*-Xanthyl-Derivat bildet⁹⁾.

Auch der Dixanthyläther setzt sich mit Formamid bei 140° sehr leicht zum *N*-Xanthyl-formamid um. Wir nehmen folgenden Reaktionsverlauf an:



Nach der Dissoziation des Dixanthyläthers setzt sich Formamid mit dem Xanthyliumion um. Das hierbei frei werdende Proton verbindet sich mit dem Alkoholatrest zu Xanthidrol, welches erneut dissoziiert und mit Formamid zu *N*-Xanthylformamid reagiert.

8) R. FOSSE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **143**, 749 [1906].

9) E. SAWICKI und V. T. OLIVERIO, J. org. Chemistry **21**, 183 [1956].

10) R. MOHLAU und M. HEINZE, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 358 [1902].

Mit Michlers Hydrol lassen sich weder Formamid noch Acetamid in der Schmelze umsetzen. Die Schmelze färbt sich lediglich grün, wahrscheinlich durch die Bildung des stabilen Carbeniumions. Dieses hat eine außergewöhnliche Fähigkeit zur Resonanzstabilisierung, seine Elektrophilie wird dadurch so gering, daß keine Reaktion mit Säureamiden mehr erfolgt.

UMSETZUNGEN MIT THIOSÄUREAMIDEN

Die in der Literatur beschriebenen Umsetzungen von organischen Halogenverbindungen mit Thiosäureamiden erfolgen am S-Atom des Thiosäureamids¹¹⁾. In gleicher Weise verlaufen auch die früher von uns beschriebenen Umsetzungen mit Thioformamid, wobei die Thioformiminoester-hydrohalogenide entstehen³⁾. Lediglich Thioharnstoff setzt sich in heißem Pyridin mit Tritylchlorid zum *N*-Trityl-thioharnstoff um¹²⁾. Versuche zur Darstellung des *N,N'*-Ditrityl-thioharnstoffs waren erfolglos geblieben. Wir hatten früher¹³⁾ bei dem Versuch, *N,N'*-Ditrityl-thioharnstoff darzustellen, Ditrityl-carbodiimid erhalten, das nur aus primär entstandenem Ditrityl-thioharnstoff unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff entstanden sein konnte.

Wir prüften nunmehr die Frage der *N*- bzw. *S*-Alkylierung von Thiosäureamiden durch Umsetzungen mit Verbindungen vom Typ des Tritylchlorids bzw. Tritylcarbinols. Die in absol. Pyridin durchgeführten Reaktionen führten durchweg zu den *N*-Trityl-thiosäureamiden (Tab. 2). Mit anderen Lösungsmitteln, wie Aceton, Chloroform, Benzol, Dimethylformamid u. a., ebenso in der Schmelze gelang keine Tritylierung.

Tab. 2. Umsetzung von Thiosäureamiden mit Tritylchlorid in absol. Pyridin

Thiocarbonsäureamid	Reaktionsprodukt	Ausb. (% d. Th.)
Thioacetamid	<i>N</i> -Trityl-thioacetamid	38
Thiobenzamid	<i>N</i> -Trityl-thiobenzamid	32
4-Methyl-thiobenzamid	<i>N</i> -Trityl-4-methyl-thiobenzamid	36
4-Methoxy-thiobenzamid	<i>N</i> -Trityl-4-methoxy-thiobenzamid	37
Phenylthioacetamid	<i>N</i> -Trityl-phenylthioacetamid	30

Thiobenzanilid, *N*-Methyl-thiobenzamid und andere *N*-monosubstituierte Amide sowie *p*-Nitro-thiobenzamid reagierten nicht.

Der Beweis für die *N*-Tritylierung ergibt sich aus folgendem Verhalten: Die dargestellten Tritylthioamide wurden durch 2stdg. Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Dasselbe Verhalten zeigen auch *N*-Trityl-harnstoff und *N*-Trityl-thioharnstoff¹⁴⁾. Demgegenüber sind die *S*-Thioformiminoester-hydrohalogenide nur bei verhältnismäßig tiefer Temperatur beständig und werden bereits in der Kälte durch Wasser zersetzt³⁾.

Wir nehmen an, daß, wie im Falle der Tritylierung der Säureamide, auch bei den Thioamiden der primäre und zugleich geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Dissoziation des Tritylchlorids in das stabile Carbeniumion ist, welches auswählend

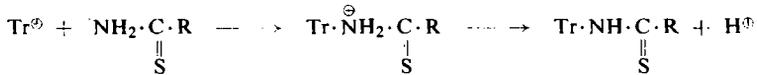
11) P. CHARBRIER und S. H. RENARD, Bull. Soc. Chim. France 1949, 272.

12) E. v. MEYER und P. FISCHER, J. prakt. Chem. [2] 82, 522 [1910].

13) H. BREDERECK und E. REIF, Chem. Ber. 81, 426 [1948].

14) B. HELFERICH, L. MOOG und A. JÜNGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 883 [1925].

mit dem Stickstoff der Thioamide (ausgenommen Thioformamid) reagiert. Die Reaktion formulierten wir wie folgt:



Die von uns dargestellten *N*-Trityl-thioamide sind durchweg stärker gelb als die nichttritylierten Thioamide.

Im Spektrum des *N*-Trityl-thiobenzamids liegt das Maximum bei 405 μ , in dem des *N*-Trityl-4-methyl-thiobenzamids bei 403 μ , während die Maxima von Thiobenzamid bei 230 und 292 μ und von 4-Methyl-thiobenzamid bei 257 und 297 μ liegen. Die *N*-Trityl-thioamide absorbieren also im langwelligen Ultraviolett und im sichtbaren blauen Gebiet (Komplementärfarbe: Gelb). Die ausgeprägten B-Banden¹⁵⁾ bei Thiobenzamid und 4-Methyl-thiobenzamid im Bereich von 215–295 μ sind bei den entsprechenden *N*-Trityl-Derivaten nur undeutlich sichtbar.

Die Umsetzungen von Thiosäureamiden mit Xanthydrol führten weder in essigsaurer Lösung noch in einem anderen Lösungsmittel, auch nicht in der Schmelze, zu den gewünschten Xanthylverbindungen. Stets trat Zersetzung der Thiosäureamide ein.

Die Umsetzung von 2-Mercapto-benzimidazol mit Xanthydrol in essigsaurer Lösung zu dem entsprechenden *N*-Xanthylderivat wurde von L. MONTI¹⁶⁾ beschrieben.

Ohne Schwierigkeiten jedoch gelang es uns, Xanthydrol in Xylol (80°) mit Thiosäureamiden unter Zusatz von wasserfreiem Zinkchlorid zu den gesuchten *N*-Xanthyl-thiosäureamiden umzusetzen (Tab. 3). Zinkchlorid erleichtert als Lewis-Säure die Dissoziation des Xanthydrols und wirkt gleichzeitig als wasserentziehendes Mittel.

Tab. 3. Umsetzung von Thiosäureamiden mit Xanthydrol in Xylol in Gegenwart von ZnCl_2

Thiosäureamid	Reaktionsprodukt	Ausb. (% d. Th.)
Thiobenzamid	<i>N</i> -Xanthyl-thiobenzamid	92
<i>p</i> -Methyl-thiobenzamid	<i>N</i> -Xanthyl- <i>p</i> -methyl-thiobenzamid	87
<i>p</i> -Methoxy-thiobenzamid	<i>N</i> -Xanthyl- <i>p</i> -methoxy-thiobenzamid	95

Die *N*-Xanthyl-thiosäureamide sind in konz. Schwefelsäure löslich und lassen sich – auch nach $\frac{1}{2}$ stdg. Aufbewahren dieser Lösung – nach Einrühren in kaltes Wasser unverändert zurückgewinnen. Ihre Löslichkeit in Schwefelsäure kann mit einer Protonierung des Ringsauerstoffs erklärt werden. Demgegenüber sind die *N*-Trityl-thiosäureamide schwerer löslich in Schwefelsäure und hydrolysieren mit Wasser sofort zu Tritylcarbinol.

Die einzige bisher bekannte Möglichkeit zur Identifizierung der Thiosäureamide war die Bildung von Amidoximen mittels Hydroxylamins bzw. von Amidrazonen mittels Hydrazins¹⁷⁾.

Zur zusätzlichen Charakterisierung der *N*-Trityl-thiosäureamide und *N*-Xanthyl-thiosäureamide wurden die IR-Spektren aufgenommen (Tab. 4).

¹⁵⁾ A. E. GILLAM und E. S. STERN, Electronic Absorption Spectroscopy, E. Arnold (London), 2. Aufl., S. 133.

¹⁶⁾ Gazz. chim. ital. **72**, 515 [1942]; C. A. **38**, 4599 [1944].

¹⁷⁾ E. MÜLLER in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band 9, S. 769, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955.

Tab. 4. IR-Spektren der *N*-Trityl- und *N*-Xanthyl-thiocarbonsäureamide (fest in KBr)

Substanz	ν NH	γ NH	Amid I	Amid II	Amid III
<i>N</i> -Trityl-thiobenzamid	3385	699	1183	1484	1365
<i>N</i> -Trityl-4-methyl-thiobenzamid	3420	694	1186	1485	1357
<i>N</i> -Trityl-4-methoxy-thiobenzamid	3415	701	1180	1487	1360
<i>N</i> -Trityl-thioacetamid	3025	696	1215	1485	1363
<i>N</i> -Trityl-phenylthioacetamid	3350	694	1188	1492	1396
<i>N</i> -Xanthyl-thiobenzamid	3285	747	1263	1479	1360
<i>N</i> -Xanthyl-4-methyl-thiobenzamid	3260	753	1257	1480	1363
<i>N</i> -Xanthyl-4-methoxy-thiobenzamid	3227	747	1258	1478	1361

Eine Zuordnung der einzelnen Banden wurde nach BELLAMY¹⁸⁾ und MECKE¹⁹⁾ versucht, die u. a. berichten, daß die „Amidbande II“ der Thioverbindungen ($\sim 1550/\text{cm}$) sehr intensiv ist. Bei unseren Verbindungen liegen zwischen 1484 und 1492/cm (*N*-Trityl-thiosäureamide) sowie 1478 und 1480/cm (*N*-Xanthyl-thiosäureamide) intensive Banden, die der C=S-Valenzschwingung zugeordnet werden können. Die stark ausgeprägten Banden der *N*-Xanthyl-thiosäureamide im Bereich 747–753/cm und der *N*-Trityl-thiosäureamide zwischen 694 und 701/cm sind wohl als NH-Deformationsschwingungen anzusprechen¹⁹⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-Trityl-formamid

a) ²⁰⁾ 13 g *Tritylcarbinol* werden mit 45 g *Formamid* 6 Stdn. im Ölbad auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das feste Reaktionsprodukt abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen. Ausb. 12.2 g (85 % d. Th.), Schmp. 206° (Lit. 2): 203°.

b) 9.1 g *Tritylmethyläther* werden mit 30 ccm *Formamid* im Ölbad 8 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt, nach 2 Stdn. der Niederschlag abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (42 % d. Th.), Schmp. 201°.

c) Aus 9.3 g *Trityläthyläther* und 30 ccm *Formamid* wie vorstehend. Ausb. 3.3 g (36 % d. Th.), Schmp. 200–201°.

d) Aus 21.4 g *Tritylperchlorat* und 45 g *Formamid* wie vorstehend (140–150°, 1 Stde.). Ausb. 68 g (95 % d. Th.), Schmp. 201°.

N-Trityl-acetamid

a) 11.2 g *Tritylchlorid* werden mit *Acetamid* unter gelindem Sieden (Steigrohr) erhitzt (209–216°) und nach Erkalten aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 212° (Lit.¹³⁾: 214°).

Folgende Ansätze wurden durchgeführt:

Acetamid		Reaktionsdauer Stdn.	Ausbeute	
g	Mol		g	% d. Th.
4.8	2/25	4	3.9	32
9.6	4/25	4	8.2	68
19.2	8/25	1	7.5	62
38.4	16/25	1/2	9.6	79
38.4	16/25	4	11.6	96

¹⁸⁾ L. J. BELLAMY und W. BRÜGEL, UR-Spektren u. chem. Konstitution, Verlag Dr. Steinkopf, Darmstadt 1955.

¹⁹⁾ R. MECKE SEN. und R. MECKE JUN., Chem. Ber. **89**, 343 [1956].

²⁰⁾ H. RÜHLE, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1953.

b) *Mit Natriumacetat*: 11.2 g *Tritylchlorid*, 14.4 g *Acetamid* und 6.6 g wasserfreies Natriumacetat werden 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und nach Erkalten aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 11.2 g (93 % d. Th.), Schmp. 212°.

N-Trityl-propionamid: 11.2 g *Tritylchlorid* werden mit *Propionamid* auf freier Flamme unter Rückfluß (Steigrohr) erhitzt (214–222°) und nach Erkalten aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 199° (Lit.⁴⁾: 193–194°).

$C_{22}H_{21}NO$ (315.4) Ber. C 83.77 H 6.71 N 4.44 Gef. C 83.41 H 6.52 N 4.91

Folgende Ansätze wurden durchgeführt:

Propionamid		Reaktionsdauer Stdn.	Ausbeute	
g	Mol		g	% d. Th.
11.6	$\frac{4}{25}$	6	6.2	49
46.4	$\frac{16}{25}$	$\frac{1}{2}$	6.7	53
46.4	$\frac{16}{25}$	6	10.6	84

N-Trityl-isobutyramid: Der bei der Darstellung von Diisobutyramid (s. u.) abgesaugte Rückstand kristallisiert aus Äthanol in langen farblosen Nadeln, Schmp. 193–194°, Ausb. 11.1 g (84 % d. Th.).

$C_{23}H_{23}NO$ (329.4) Ber. C 83.85 H 7.04 N 4.25 Gef. C 83.94 H 7.32 N 4.41

Diacetamid: 11.2 g *Tritylchlorid* werden mit 38.4 g *Acetamid* $3\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, die heiße Schmelze in eine Reibschale gegossen, zerkleinert, mit 50 ccm kaltem Wasser 1 Stde. gerührt und vom ungelösten Tritylacetamid abfiltriert. Das Filtrat wird 3 mal mit je 250 ccm Äther durch $1\frac{1}{2}$ stdg. Rühren bei Raumtemperatur unter Zugabe von 50 g NaCl extrahiert. Die äther. Auszüge werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther i. Vak. abdestilliert und der Rückstand 24 Stdn. über P_2O_5 getrocknet. Lange Nadeln (aus Benzol). Ausb. 1.1 g (17 % d. Th.), Schmp. 76° (Lit.²¹⁾: 78°).

Dipropionamid: 11.2 g *Tritylchlorid* und 23.2 g *Propionamid* werden 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, die erkaltete Schmelze fein zerkleinert, mit 32 ccm 80–85° warmem Wasser 8 Min. gerührt und heiß filtriert. Aus dem Filtrat wird nach Erkalten *Dipropionamid* abgesaugt. Ausb. 3.7 g (73 % d. Th.), Schmp. 149–150°, Lit.²²⁾: 154°.

Diisobutyramid: 11.2 g *Tritylchlorid* werden mit 35.4 g *Isobutyramid* 6 Stdn. unter Rückfluß (Steigrohr) zum Sieden erhitzt, die erkaltete Schmelze fein zerkleinert, mit 30 ccm 80° warmem Wasser – mit welchem das Steigrohr durchgespült worden war (Diisobutyramid sublimiert merklich bei 100°) – 10 Min. gerührt und heiß abgesaugt. Aus dem Filtrat wird nach Erkalten *Diisobutyramid* abgesaugt. Ausb. 5.1 g (83 % d. Th.), Schmp. (aus Äthanol) 173° (Lit.²²⁾: 174°).

$C_8H_{15}NO_2$ (157.2) Ber. N 8.91 Gef. N 8.67

N-[α -Naphthyl-diphenyl-methyl]-formamid: 7 g α -Naphthyl-diphenyl-chlormethan werden mit 20 ccm *Formamid* 5 Stdn. im Ölbad auf 180° erhitzt, nach Abkühlen mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt und über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 6.3 g (88 % d. Th.), Schmp. (aus Xylol) 249–250°.

$C_{24}H_{19}NO$ (337.4) Ber. C 85.42 H 5.68 N 4.15 Gef. C 85.22 H 5.70 N 4.23

21) W. HENTSCHEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2395 [1890].

22) K. BRUNNER, R. GRÜNER und Z. BENES, Mh. Chem. 48, 123 [1927].

Tris-biphenyl-methan: Wie vorstehend durch 5 stdg. Erhitzen von 2 g *Tris-biphenyl-carbinol* mit 10 ccm *Formamid* im Ölbad auf 180–200°. Ausb. 1.6 g (83 % d. Th.), Schmp. (aus Dimethylformamid) 241° (Lit. ²³⁾: 235–236°.

Tris-[p-methoxy-phenyl]-methan: Aus 12 g *Tris-[p-methoxy-phenyl]-carbinol* und 30 ccm *Formamid* wie vorstehend. Ausb. 9.1 g (80 % d. Th.); lange Nadeln (aus Xylol), Schmp. 54° (Lit. ²⁴⁾: 47°, Misch-Schmp. 52–54°.

N-Xanthyl-formamid

a) 7.9 g *Xanthydro*l werden mit 25 g *Formamid* 3 Stdn. im Ölbad auf 140° erhitzt, nach Abkühlen mit 150 ccm Wasser 10 Min. gerührt, der Niederschlag abgesaugt und über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 7.7 g (86 % d. Th.), lange, feine Nadeln (aus Xylol), Schmp. 191°, Lit. (R. F. PHILLIPS und B. M. PITT)⁷⁾: 184°.

$C_{14}H_{11}NO_2$ (225.3) Ber. C 74.65 H 4.92 N 6.22 Gef. C 74.67 H 4.89 N 6.31

b) 3 g *Dixanthyldäther* werden mit 10 ccm *Formamid* 45 Min. im Ölbad auf 180° erhitzt, nach Erkalten mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt, über Calciumchlorid getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 2.9 g (81 % d. Th.), Schmp. 186°.

N-Xanthyl-benzamid: 7.9 g *Xanthydro*l werden mit 4.4 g *Benzamid* 5–10 Min. auf freier Flamme zum Schmelzen erhitzt und nach Erkalten aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 10.9 g (91 % d. Th.), Schmp. 224°, Lit. (R. F. PHILLIPS und B. M. PITT)⁷⁾: 222–223°.

N-Xanthyl-acetamid: Aus 7.9 g *Xanthydro*l und 2.3 g *Acetamid* wie vorstehend. Ausb. 9.0 g (95 % d. Th.), Schmp. 238°, Lit. (R. F. PHILLIPS und B. M. PITT)⁷⁾: 238°.

N-Xanthyl-isobutyramid: Aus 7.9 g *Xanthydro*l und 3.5 g *Isobutyramid* wie vorstehend. Ausb. 9.4 g (88 % d. Th.), Schmp. 113°, Lit. (R. F. PHILLIPS und B. M. PITT)⁷⁾: 112°.

N-Xanthyl-p-nitrobenzamid: Aus 7.9 g *Xanthydro*l mit 6.6 g *p-Nitrobenzamid* wie vorstehend. Ausb. 10.9 g (79 % d. Th.), Schmp. 232°, Lit. (R. F. PHILLIPS und B. M. PITT)⁷⁾: 231–233°.

N-Trityl-thioacetamid: 2 g *Thioacetamid* und 8.6 g *Tritylchlorid* werden 1 Stde. in 40 ccm absol. Pyridin auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, nach dem Abkühlen langsam in 1 l Eiswasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit 2-proz. Salzsäure gut durchgeknetet und auf Ton abgepreßt. Nach Trocknen über Calciumchlorid wird aus wenig Benzol umkristallisiert, dabei wird zu der benzolischen Lösung etwas Petroläther gegeben und nach 1 stdg. Aufbewahren im Kühlschrank abgesaugt. Hellgelbe Kristalle. Ausb. 3.8 g (39 % d. Th.), Schmp. 164°.

$C_{21}H_{19}NS$ (317.4) Ber. C 79.47 H 6.03 N 4.41 S 10.08
Gef. C 79.39 H 6.23 N 4.45 S 10.04

N-Trityl-thiobenzamid: 12 g *Tritylchlorid* und 5.8 g *Thiobenzamid* werden 45 Min. in 70 ccm absol. Pyridin auf dem siedenden Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt, nach Abkühlen langsam in 1 l Eiswasser eingerührt und der dunkelgelbe stark pyridinhaltige Sirup in 250 ccm Benzol gelöst. Diese Lösung wird so lange mit wäbr. eiskalter Kaliumhydrogensulfatlösung (500 ccm Wasser, 30 g Kaliumhydrogensulfat und 100 g Eis) ausgeschüttelt, bis die Kaliumhydrogensulfatlösung auch nach dem Schütteln Lackmus-Papier noch deutlich rötet. Danach wird die Benzol-Lösung 2–3 mal mit Wasser ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und Benzol i. Vak. bei 40–50° abdestilliert. Der Rückstand wird unter Zusatz von Tierkohle aus Xylol umkristallisiert. Zur abgekühlten Xylol-Lösung

²³⁾ J. SCHMIDLIN und A. GARCIA-BANUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 3189 [1912].

²⁴⁾ A. v. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1197 [1902].

wird etwas Petroläther gegeben; nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank wird abgesaugt. Ausb. 5.2 g (31.8 % d. Th.), Schmp. 141–142°.

$C_{26}H_{21}NS$ (379.5) Ber. C 82.28 H 5.58 N 3.69 S 8.45
Gef. C 82.32 H 5.90 N 3.73 S 8.45

N-Trityl-4-methyl-thiobenzamid: Aus 20 g *Tritylchlorid* und 10.8 g *4*-Methyl-thiobenzamid in 90 ccm absol. Pyridin wie vorstehend. Umkristallisiert aus Xylol/Petroläther, gelbe Kristalle, Ausb. 10.2 g (36 % d. Th.), Schmp. 146°.

$C_{27}H_{23}NS$ (393.5) Ber. C 82.41 H 5.89 N 3.56 S 8.13
Gef. C 82.72 H 5.92 N 3.88 S 7.81

N-Trityl-4-methoxy-thiobenzamid: Aus 11.5 g *Tritylchlorid* und 7 g *4*-Methoxy-thiobenzamid in 70 ccm absol. Pyridin wie vorstehend. Ausb. 6.2 g (37 % d. Th.), gelbe Kristalle (aus Methylenchlorid), Schmp. 151°.

$C_{27}H_{23}NOS$ (409.5) Ber. C 79.19 H 5.66 N 3.42 S 7.83 CH_3O 7.58
Gef. C 78.54 H 5.66 N 3.62 S 7.74 CH_3O 7.59

N-Trityl-phenylthioacetamid: 12 g *Tritylchlorid* und 6.5 g *Phenylthioacetamid* werden in 90 ccm absol. Pyridin 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und entsprechend der Darstellung von *N*-Trityl-thiobenzamid aufgearbeitet. Ausb. 5.1 g (30 % d. Th.), gelbe Kristalle (aus Xylol), Schmp. 182–183°.

$C_{27}H_{23}NS$ (393.5) Ber. C 82.41 H 5.89 N 3.56 S 8.13
Gef. C 82.25 H 5.94 N 4.07 S 7.78

N-Xanthy-thiobenzamid: Zu 6.6 g *Xanthydro*l in 100 ccm absol. Xylol werden unter starkem Rühren (Dreihalskolben) langsam 4.5 g *Thiobenzamid* gegeben und zunächst 5–10 Min. in der Kälte gerührt. Sodann werden bei 60–70° 3–4 g wasserfreies Zinkchlorid zugegeben, unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. bei 80° kräftig gerührt, heiß filtriert, nach Erkalten in Eis/Kochsalzmischung gekühlt und 20 ccm Ligroin zugegeben. Ausb. 9.7 g (92 % d. Th.), gelbe Kristalle (aus Xylol), Schmp. 161–162°.

$C_{20}H_{15}NOS$ (317.3) Ber. C 75.69 H 4.76 N 4.41 S 10.10
Gef. C 75.54 H 4.92 N 4.42 S 9.74

N-Xanthy-4-methyl-thiobenzamid: Aus 6.6 g *Xanthydro*l, 5.0 g *4*-Methyl-thiobenzamid, 120 ccm Xylol und 3–4 g wasserfreiem Zinkchlorid, entspr. der Darstellung von *N*-Xanthy-thiobenzamid (jedoch 3stdg. Rühren bei 80° Wasserbadtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß). Ausb. 9.6 g (87 % d. Th.), gelbe Nadeln (aus Xylol), Schmp. 189–190°.

$C_{21}H_{17}NOS$ (331.3) Ber. C 76.12 H 5.17 N 4.23 S 9.67
Gef. C 75.75 H 5.07 N 4.36 S 9.73

N-Xanthy-4-methoxy-thiobenzamid: Aus 6.6 g *Xanthydro*l, 5.5 g *4*-Methoxy-thiobenzamid, 110 ccm Xylol und 3–4 g wasserfreiem Zinkchlorid wie vorstehend. Ausb. 10.9 g (94 % d. Th.), Schmp. (Xylol) 169°.

$C_{21}H_{17}NO_2S$ (347.3) Ber. C 72.61 H 4.93 N 4.03 S 9.23 CH_3O 8.93
Gef. C 72.94 H 4.81 N 4.16 S 9.12 CH_3O 8.93