

Das Natriumhydrid wurde uns in sehr reiner Beschaffenheit und als feines Pulver in freundlicher Weise von der Degussa zur Verfügung gestellt, wofür wir verbindlichst danken. Die anderen käuflichen Hydride mußten gepulvert werden. Dies geschah in einem Mörser, der in einem Polyäthylen-Beutel untergebracht war. Die Beutelöffnung war gegen den Pistill mit Gummiringen dicht abgeschlossen. Als Apparatur für die Durchführung der Umsetzungen diente ein 2fach schliff tubulierter Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und einer Absicherung gegen ein Eindringen von Feuchtigkeit. Bei der Anwendung von Natriumhydrid empfiehlt es sich, die Luft im Apparat durch Stickstoff zu verdrängen.

In der erwähnten Apparatur werden 0.288 g (0.011 Mol) *Natriumhydrid* in 35 ccm absol. Äther suspendiert und erst langsam eine Lösung von 1.32 g (0.008 Mol) *Tetralinhydroperoxyd* in wenig Äther zugefügt. Nach dem Abklingen der ersten lebhaften Reaktion wird der Rest der Lösung auf einmal zugegeben. Die Reaktion ist unter öfterem Schütteln nach 1½ Stdn. beendet, was aus dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung zu erkennen ist; durch Analyse einer Probe der klaren überstehenden Lösung wird dies bestätigt. Das reinweiße, kristalline Salz überschichtet das restliche unverbrauchte Natriumhydrid.

Zur Bestimmung der Ausbeute an Persalz wird die ganze Suspension in 100 ccm 60-proz. Essigsäure gegeben und sogleich eine Lösung von 3 g Kaliumjodid hinzugefügt. Die Jodabscheidung verläuft langsam. Nach dem Stehenlassen der verschlossenen Lösung über Nacht wird das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Es werden 93.5% der ursprünglichen Menge an Tetralinhydroperoxyd gefunden.

JOACHIM GOERDELER und JOSEF VITT

Über Sulfenyl-Verbindungen organischer Basen, III¹⁾

Mehrfach sulfenylierte Amidine, Isoharnstoffe, Isothioharnstoffe und Guanidine²⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
(Eingegangen am 30. April 1959)

Es werden mehrere Methoden beschrieben, nach denen Tri-sulfenyl-amidine, Di- und Tri-sulfenyl-isoharnstoffe und -isothioharnstoffe sowie Di-sulfenyl-guanidin hergestellt werden können. Bei den Eigenschaften dieser Verbindungen fällt die hohe Beweglichkeit des Sulfenylrestes auf, die unter aciden Bedingungen zu Disproportionierungen führen kann.

In der ersten Veröffentlichung dieser Reihe³⁾ wurde erwähnt, daß die Ausbeute bei der Herstellung von Monosulfenyl-amidinen unter Umständen durch das Auftreten von höher sulfenylierten Stufen beeinträchtigt wird. Besonders war diese

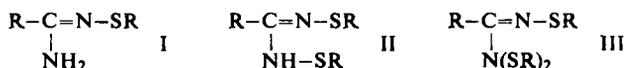
¹⁾ II. Mittel.: J. GOERDELER und B. REDIES, Chem. Ber. **92**, 1 [1959].

²⁾ Auszug aus der Dissertat J. VITT, Univ. Bonn 1958.

³⁾ J. GOERDELER, D. KRAUSE-LOEVENICH und B. WEDEKIND, Chem. Ber. **90**, 1638 [1957].

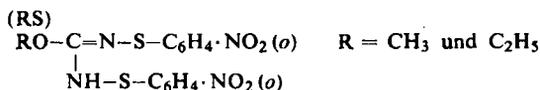
Komplikation bei Acet- und Propionamidin in Erscheinung getreten, weniger bei Phenacet- und Benzamidin. Wir sind diesen Besonderheiten nachgegangen mit dem Ziel, die einzelnen Stufen aufzuklären und Methoden für ihre gezielte Darstellung auszuarbeiten.

Bei der Sulfonylierung eines Amidins sind naturgemäß folgende drei Typen zu erwarten:



Entsprechendes gilt für die Isoharnstoffe und Isothioharnstoffe. Im Fall der Stufe II ist auch die isomere Form $\text{R}-\text{C}(=\text{NH})\cdot\text{N}(\text{SR})_2$ denkbar. Es sei hier vorweggenommen, daß bei den unten beschriebenen Disulfonyl-Verbindungen diese Konstitutionsfrage offengeblieben ist.

Vom Typ II sind bisher bekannt nur die von F. KURZER⁴⁾ erhaltenen Abkömmlinge von je zwei Isoharnstoffen und Isothioharnstoffen:



Sie wurden gewonnen durch Einwirkung von 2 Moll. des entsprechenden Sulfonylchlorides auf 1 Mol. Base in Aceton/Natronlauge.

Verbindungen vom Typ III, ebenso wie mehrfach sulfonylierte Guanidine, finden sich bisher nicht in der Literatur.

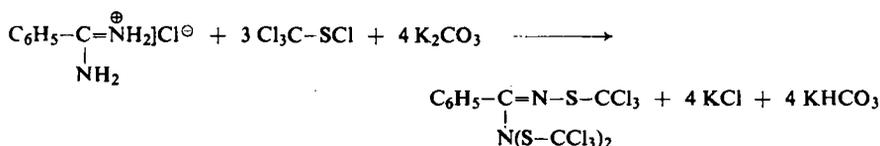
Als Sulfonylierungskomponenten wählten wir vorwiegend *o*- und *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid. Abgesehen von der leichten Darstellbarkeit und relativen Beständigkeit besitzen diese Sulfonylchloride den Vorzug, auch im wäßrigen Medium verwendbar zu sein (für die *p*-Verbindung gilt das allerdings nur eingeschränkt). Es zeigte sich, daß die Reaktionsbedingungen nicht nur im Hinblick auf die Molverhältnisse — je nach erstrebtem Typ — variiert werden mußten, sondern auch hinsichtlich Säurefänger und Lösungsmittel. Insbesondere bewährten sich folgende 5 Methoden:

- Umsetzung von Amidinsalz und Sulfonylchlorid in Gegenwart von Natronlauge
- die analoge Umsetzung in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat
- Umsetzung von Monosulfonylamidin mit Sulfonylchlorid in Gegenwart von Kollidin in Dioxan
- Umsetzung des Sulfensäure-methylesters mit freiem Amidin in Methanol
- Disproportionierung von Monosulfonylamidin in heißem Eisessig.

Methode a) war schon in einigen Fällen zur Darstellung von Monosulfonylamidinen benutzt worden³⁾. Sie erwies sich als unentbehrlich bei der Herstellung von trisulfonylierten Isoharnstoffen und Isothioharnstoffen, die anders nicht zu erhalten waren. Die Eigenart der Methode gestattete in diesen schwierigen Fällen nur die Anwendung von *o*-Nitrobenzolsulfonylchlorid.

⁴⁾ F. KURZER, J. chem. Soc. [London] 1953, 3360; F. KURZER und W. TERTIUK, ebenda 1958, 1571.

Auch Perchlormethylmercaptan, das relativ hydrolysenbeständig ist, ließ sich nach ähnlicher Methode mit Benzamidin in 65-proz. Ausbeute zur Trisulfenylverbindung umsetzen:



Die acetologe Variante (b) bewährte sich bei der Herstellung einiger Nitrobenzolsulfenyl-benzamidine, nicht dagegen bei anderen (aliphatischen) Amidinen. Hierfür mögen Basizitäts- oder auch Stabilitätsunterschiede verantwortlich sein. Benzolsulfenylchlorid ist für solche Umsetzungen nicht geeignet, weil es sich in Eisessig unter Bildung von Diphenyldisulfid zersetzt.

Zum Abfangen von Säuren wird bekanntlich oft Pyridin benutzt. Wir fanden bei unseren Objekten, daß mit dieser Base (in inerten Medien) starke Verfärbungen und oft nur geringe oder überhaupt keine Ausbeuten an di- oder trisulfenylierten Verbindungen auftraten. Das wurde erheblich besser bei der Verwendung von Kollidin. Ob unser Leitgedanke hierbei — sterische Verhinderung eines hypothetischen *N*-Sulfenylpyridinium-Ions mit Ringspaltungstendenz — zutrifft, muß noch dahingestellt bleiben. Diese Arbeitsweise (c) ist recht allgemein anwendbar, insbesondere auch bei empfindlichen Sulfenylchloriden. Sie führt mit Amidinen zu Trisulfenyl-, bei Isoharnstoffen, Isothioharnstoffen und Guanidin zu Disulfenyl-Verbindungen.

Methode d) ist früher³⁾ beschrieben worden als besonders selektiv für Mono-sulfenylierungen; das bestätigten auch die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit. Nur beim Guanidin ließ sich mit *o*-Nitrobenzolsulfensäure-methylester wahlweise auch ein Disulfenylguanidin erzielen.

Zur Methode e) wird bei der Besprechung der Eigenschaften das Notwendige gesagt werden.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Verbindungstypen zeigt folgende Zusammenstellung:

Ausgangsverbindungen Erhaltene Typen	Amidine I, III	Isoharnstoffe I, II, III	Isothioharnstoffe I, II, III	Guanidin I, II
-----------------------------------------	-------------------	-----------------------------	---------------------------------	-------------------

Es fällt auf das Fehlen von III beim Guanidin und von II bei den Amidinen. Während ersteres möglicherweise mit Zufälligkeiten zusammenhängt, steckt in letzterem zweifellos eine Gesetzmäßigkeit, da hier eine Reihe gezielter Versuche mit verschiedenen Partnern vorliegt. Die — einstweilen also hypothetischen — Disulfenyl-amidine müssen demnach wohl schnell weiterreagieren bis zur Endstufe, anders als entsprechende Isoharnstoffe und Isothioharnstoffe. Ob zur Erklärung die verschiedenen induktiven Effekte ausreichen, ist nicht sicher. — Ein für Vergleichszwecke hergestelltes zweifach sulfenyliertes *N*-Methylbenzamidin zeigte kein ungewöhnliches Verhalten.

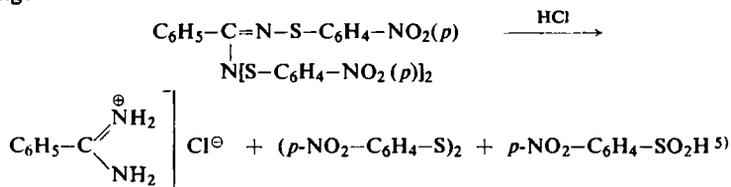
Die hier behandelten Sulfenylverbindungen sind durchweg kristalline Substanzen, meist bei Raumtemperatur beständig, normal umkristallisierbar, schmelzen jedoch

wegen beginnender Zersetzung unscharf. Die Löslichkeit der Verbindungen ist im allgemeinen umso geringer, je mehr (nitrierte) Sulfonylreste in der Molekel sind.

Die festen Mono-nitrobenzolsulfonyl-amidine usw. erscheinen rot bis orangefarben, mit steigendem Sulfonylierungsgrad verschiebt sich die Farbe nach Gelb. In Dioxanlösung wurden folgende Werte für das langwellige Maximum gefunden:

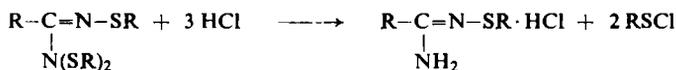
<i>o</i> -Nitro-benzolsulfonyl-äthylisothioharnstoff	438 m μ (log ϵ 3.58)
Bis-[<i>o</i> -nitro-benzolsulfonyl]-äthylisothioharnstoff	393 m μ (log ϵ 3.90)
Tris-[<i>o</i> -nitro-benzolsulfonyl]-äthylisothioharnstoff	378 m μ (log ϵ 3.07)

Die S-N-Bindung stellt hier, wie bei fast allen Sulfonylaminen, eine relativ leicht spaltbare Stelle vor. Jedoch ist die Art des Sulfonylrestes von großer Bedeutung (die Stabilitätsreihenfolge ist: *o*-Nitro-benzolsulfonyl > *p*-Nitro-benzolsulfonyl > Benzolsulfonyl). In 0.5*n* wäßriger Salzsäure wurde, außer beim Tris-[benzolsulfonyl]-benzamidin und Bis-[*p*-nitro-benzolsulfonyl]-guanidin über kürzere Zeit keine merkliche Hydrolyse beobachtet. Konzentrierte heiße Säure spaltet dagegen schnell in folgender Richtung:

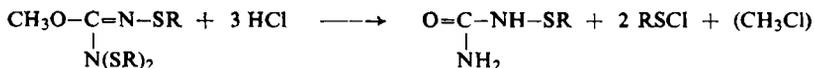


Auch wäßrige Natronlauge wirkt im allgemeinen merklich erst bei höherer Temperatur und Konzentration ein. Mit alkoholischer Natronlauge treten Farbvertiefungen (z. B. von Gelb nach Rot) auf, die beim Ansäuern wieder aufhellen.

Wasserfreier Chlorwasserstoff in Äther zerlegt die Trisulfonylamidine glatt in die Hydrochloride der Monosulfonylamidine und das entsprechende Sulfonylchlorid:



Es findet also eine Abspaltung von zwei Sulfonylresten statt. Der dritte entzieht sich vermutlich dieser Reaktion wegen der schon merklichen Basizität des Monosulfonylamidins (unlösliches Salz, vgl. hierzu I.c.³⁾). Ein Disulfonylamidin konnte intermediär in keinem Fall gefaßt werden. Analog verliefen Spaltungsreaktionen beim Tris-[*o*-nitro-benzolsulfonyl]-methylisothioharnstoff und Bis-[*o*-nitro-benzolsulfonyl]-guanidin. Tris-[*o*-nitro-benzolsulfonyl]-methylisothioharnstoff ergab zusätzlich eine Entalkylierung am Sauerstoff:

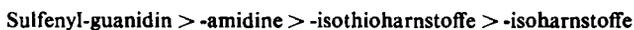


Dieser Vorgang entspricht offenbar der von F. KURZER⁴⁾ beobachteten Spaltung des *o*-Nitrobenzolsulfonyl-methylisothioharnstoffs mit Pyridin-hydrochlorid, die zum

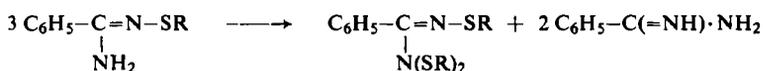
⁵⁾ Benzamidin und Disulfid wurden (fast quantitativ) isoliert, Sulfinsäure qualitativ nachgewiesen.

gleichen Sulfenylharnstoff führte. In beiden Variationen spricht sich eine nicht unerhebliche Alkylierungspotenz der Sulfenyl-isoharnstoff-Salze aus, die größer ist als die der sulfenylierten Isothioharnstoff-Salze.

Auch längere Einwirkung von heißem Eisessig bewirkt Zerlegung aller Sulfenylierungsstufen; am Ende lassen sich Amidinsalz, Disulfid und Sulfinsäure nachweisen. Die Spaltungsgeschwindigkeit hängt — außer von der Sulfenylkomponente — auch deutlich von der Struktur des Basenanteils ab. Es wurde folgende Reihenfolge beobachtet:



Die Sulfenylverbindungen der stärksten Basen reagieren also am schnellsten. Das bei dieser Reaktion auftretende Disulfid ist nur als eine (stabile) Endstufe aufzufassen, die aus Gemischen veränderlicher Zwischenverbindungen hervorgeht. Das läßt sich auch experimentell nachweisen: Erhitzt man z. B. eine kalt gesättigte Lösung von *p*-Nitrobenzolsulfenyl-benzamidin in Eisessig nur kurz, so kristallisiert beim Abkühlen Tris-[*p*-nitro-benzolsulfenyl]-benzamidin aus; zwei Drittel des eingesetzten Amidins lassen sich daneben, z. B. als Pikrat, isolieren:



Bei vorsichtigem Arbeiten entstehen auf diese Weise reine Tris-*o*- und -*p*-nitrobenzolsulfenyl-amidine, ohne Beimischung von Disulfid (oder auch Disulfenylamidin)⁶⁾. Monosulfenyl-isoharnstoffe und -isothioharnstoffe disproportionieren ebenfalls, bemerkenswerterweise jedoch nur bis zur Disulfenyl-Stufe. Entsprechende Vorgänge beim Sulfenylguanidin (das, wie oben gezeigt, am schnellsten gespalten wird) lassen sich nicht mit Sicherheit nachweisen. Diese Trans-Sulfenylierungen fallen auf durch ihre Geschwindigkeit. Ob die Übertragung unmittelbar oder über gemischte Anhydride $\text{RS}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ⁷⁾ erfolgt, läßt sich zur Zeit nicht sagen. Grundsätzlich wird man sie als reversibel aufzufassen haben, wenn auch die einzelnen Verbindungen ungleiche Stabilität und Löslichkeit besitzen. Erst die Bildung des Disulfides (vermutlich durch Feuchtigkeit) macht den umkehrbaren Reaktionen praktisch ein Ende.

Monosulfenylamidine lassen sich (mit Ausnahme der *o*-Nitrobenzolsulfenyl-Verbindungen) leicht zu entsprechenden Sulfonylamidinen oxydieren³⁾. Unsere Versuche, entsprechend höher sulfenylierte Amidine usw. umzusetzen, hatten bisher keinen Erfolg. Wir beobachteten lediglich Spaltungen; im Fall einiger Amidine wurden die entsprechenden Monosulfonyl-amidine, im Fall von Disulfenyl-isoharnstoffen und -isothioharnstoffen die freien Basen (sowie *p*-Nitrobenzol-thiosulfonsäure-*p*-nitrophenylester) isoliert.

⁶⁾ Mit Benzolsulfenylamidinen schlugen derartige Versuche fehl.

⁷⁾ Solche Verbindungen wurden kürzlich von A. J. HAVLIK und N. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1207 [1956], sowie R. E. PUTNAM und W. H. SHARKEY, ebenda **79**, 6526 [1957], durch Einwirkung von Sulfenylchlorid auf Natrium- bzw. Silbersalze von Carbonsäuren hergestellt.

Monosulfonylisoharnstoffe, -isothioharnstoffe und -guanidin können, wie die Monosulfonylamidine³⁾, ohne Schwierigkeit jodometrisch bestimmt werden. Eine Ausnahme bilden auch hier die *o*-Nitrobenzolsulfonyl-Verbindungen, die — ebenso wie die höher sulfonylierten Stufen — keine scharfen Endpunkte geben.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir für großzügige Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ⁸⁾

1. Sulfonylchloride

p.*p*'-Dinitro-diphenyldisulfid wurde analog der entsprechenden *o*-Verbindung⁹⁾ hergestellt, jedoch ließ man Natriumdisulfid und *p*-Chlornitrobenzol in stöchiometrischen Mengen einwirken. Das Rohprodukt wurde dreimal mit je 200 ccm Benzol von 50° gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Dabei wurden schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 176–178° (die reine Verbindung schmilzt bei 181°) in 60–65-proz. Ausbeute erhalten. Zur Überführung in das *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid schlämmte man 4.62 g (15 mMol) obiger Verbindung in 40 ccm trockenem Methylenchlorid auf, gab ein Körnchen Jod hinzu und leitete unter Eiskühlung 10–15 Min. lang Chlor ein. Die klare Lösung wurde unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur eingedampft, der Rückstand in 40 ccm absol. Äther gelöst und für die folgenden Umsetzungen benutzt.

Benzolsulfonylchlorid stellte man durch Chlorierung von Thiophenol (55 g) in absol. Methylenchlorid (50 ccm) unter Kühlung mit Eis/Kochsalz bis zur Rotfärbung und zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung her. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. destillierte die Verbindung bei 39–41°/0.4 Torr. Ausb. 85% d. Th.

2. Sulfonyl-amidine und -amidinoide

Verfahren a): Unter Rühren und Eiskühlung wurden die Lösungen von 1.6 g (40 mMol) Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und 30 mMol Sulfonylchlorid in 40 ccm absol. Äther aus 2 Tropftrichtern innerhalb von 15 Min. zu der Lösung von 10 mMol Amidinsalz in 20 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. — Für die Darstellung der Tris-[*o*-nitro-benzolsulfonyl]-isoharnstoffe und -isothioharnstoffe wurden entsprechend 1.8 g (45 mMol) Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser und 35 mMol *o*-Nitrobenzolsulfonylchlorid in 40 ccm Aceton mit 10 mMol Isoharnstoff- bzw. Isothioharnstoffsalz, in 25 ccm Wasser gelöst, vereinigt.

Nach Beendigung des Zutropfens wurden die Ansätze noch 20 Min. unter Kühlung weiter gerührt. Dann goß man das Ganze einschließlich der entstandenen Niederschläge in 400 bis 500 ccm Wasser, filtrierte nach einiger Zeit ab und trocknete den Rückstand.

Verfahren b): Zu der Lösung von 10 mMol Benzamidin-hydrochlorid (1.58 g) und 10 mMol wasserfreiem Natriumacetat (0.8 g) in 25 ccm absol. Eisessig wurden aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig die Lösungen von 30 mMol Sulfonylchlorid in 30 ccm absol. Eisessig und 30 mMol wasserfreiem Natriumacetat (2.5 g) in 25 ccm absol. Eisessig tropfenweise zugegeben. Das mit Kochsalz vermischte ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Weitere Reinigung wie oben.

Verfahren c): In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr, wurden 10 mMol Monosulfonylamidin bzw. -amidinoid in 20 ccm absol. Dioxan

⁸⁾ Alle Schmelzpunkte (Zers.) wurden auf einer Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen bestimmt. Die in den Tabellen aufgeführten Werte geben nur die mittlere Lage eines Zers.-Bereiches wieder.

⁹⁾ M. T. BOGERT und A. STULL, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 220 [1951].

gelöst. Man setzte 20 mMol (2.2 g) Kollidin zu und ließ unter starkem Rühren und Kühlung mit Wasser 20 mMol Sulfenylchlorid, in möglichst wenig absol. Äther gelöst (etwa 10–30 ccm), zutropfen. Dabei fiel Kollidin-hydrochlorid schnell aus. Nach beendetem Zutropfen wurde der Äther unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen und nach einigem Stehenlassen die ausgefallene Verbindung abfiltriert. Die weitere Reinigung erfolgte meist durch Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin (1:1). — Zur Darstellung der Disulfenylamide usw. wurde gleichartig mit entsprechend abgeänderten stöchiometrischen Verhältnissen gearbeitet.

Verfahren d): Die Amidinsalze wurden bei -70° mit in Lösung hergestelltem Benzolsulfensäureester umgesetzt. Die Einzelheiten sind in der ersten Mitteil. dieser Reihe³⁾ beschrieben.

Verfahren e): In einem 25-ccm-Kölbchen wurden 10 mMol des Monosulfenylamidins usw. in 15 ccm Eisessig gelöst bzw. aufgeschlämmt. Man erhitzte in 1–2 Min. bis zum beginnenden Sieden und kühlte den Kolben dann sogleich in kaltem Wasser. Hierbei kristallisierten die gewünschten Verbindungen bereits in hohem Reinheitsgrad aus.

Verfahren f): 10 mMol *o*-Nitrobenzolsulfensäure-methylester (1.85 g) und 10 mMol Amidin- oder Amidinoidsalz wurden in 100 ccm absol. Methanol gelöst und mit 10 mMol Natriummethylat-Lösung versetzt. Nach 10 Stdn. goß man die rote Lösung in viel Wasser ein und filtrierte das auskristallisierte Rohprodukt ab.

Tab. 1. Mono-, Di- und Trisulfenyl-amidine
(R = C₆H₄·NO₂(*o*), R' = C₆H₄·NO₂(*p*), R'' = C₆H₅)

Verbindung	Verfahren	Ausb. (%)	Aussehen	Schmp. (Zers.)	Analyse	
1		d	71	orangerote Nadeln (Benzol)	149°	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S (211.2) Ber. N 19.90 S 15.19 Gef. N 20.09 S 15.46
2		d	64	orangerote rechteckige Kristalle (Benzol)	105°	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂ S (225.3) Ber. N 18.65 S 14.23 Gef. N 18.47 S 14.21
3		d	53	tieffrote Nadeln (Chloroform/Ligroin)	120°	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₂ S (287.3) Ber. N 14.63 S 11.14 Gef. N 14.51 S 11.22 Mol.-Gew. (Benzol) ¹¹⁾ 264
4		c	68	gelbe Platten (Chloroform/Methanol)	168°	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₄ S ₂ (440.5) Ber. N 12.72 S 14.56 Gef. N 12.61 S 14.81 Mol.-Gew. (Benzol) 416
5		a	98	tieffgelbe	218°	C ₂₅ H ₁₇ N ₅ O ₆ S ₃ (579.6) Ber. C 51.81 H 2.95 N 12.09 S 16.58 Gef. C 51.67 H 3.40 N 12.14 S 16.68
		b	50	Nadeln		
		c	83	(Benzol)		
e	94					

¹⁰⁾ oder Isomeres.

¹¹⁾ Kryoskopisch.

Tab. I (Fortsetzung)

Verbindung	Verfahren	Ausb. (%)	Aussehen	Schmp. (Zers.)	Analyse
6 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{N-SR} \\ \diagdown \text{N}(\text{SR})_2 \end{matrix}$	a c	81 74	tiefgelbe Stäbchen (Chloroform/ Methanol)	203°	$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_3$ (593.7) Ber. C 52.61 H 3.21 S 16.17 Gef. C 52.29 H 3.31 S 16.32
7 $\text{H} - \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{N-SR} \\ \diagdown \text{N}(\text{SR})_2 \end{matrix}$	c	80	tiefgelbe Plättchen (Chloroform/ Methanol)	237°	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_3$ (503.5) Ber. N 13.91 S 19.11 Gef. N 13.86 S 19.07 Mol.-Gew. (Dioxan) 492
8 $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{N-SR}' \\ \diagdown \text{N}(\text{SR}')_2 \end{matrix}$	a e	51 88	gelbe Plättchen (Dimethylformamid/ Methanol)	209°	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_3$ (517.6) Ber. C 46.41 H 2.93 S 18.59 Gef. C 46.32 H 3.17 S 18.45
9 $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{N-SR}' \\ \diagdown \text{N}(\text{SR}')_2 \end{matrix}$	a e	40 82	gelbe Nadeln (Benzol)	182°	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_3$ (531.6) Ber. N 13.18 S 18.08 Gef. N 13.03 S 18.21 Mol.-Gew. (Benzol) 549
10 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{N-SR}' \\ \diagdown \text{N}(\text{SR}')_2 \end{matrix}$	a b c e	70 50 78 91	gelbe Nadeln (Chloroform/ Methanol)	212°	$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_3$ (579.6) Ber. C 51.81 H 2.95 N 12.09 S 16.58 Gef. C 51.62 H 3.30 N 12.02 S 16.57
11 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{N-SR}' \\ \diagdown \text{N}(\text{SR}')_2 \end{matrix}$	a	48	gelbe Nadeln (Chloroform/ Methanol)	189°	$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_3$ (593.7) Ber. C 52.61 H 3.21 N 11.80 S 16.17 Gef. C 52.28 H 3.38 N 12.03 S 16.25
12 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{N-SR}'' \\ \diagdown \text{N}(\text{SR}'')_2 \end{matrix}$	c	66	farblose Nadeln (Dioxan/ Methanol/ Wasser)	102°	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_3$ (444.6) Ber. C 67.53 H 4.53 N 6.30 S 21.64 Gef. C 67.56 H 4.66 N 6.24 S 21.51 Mol.-Gew. (Benzol) 445
13 $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{N-SR}'' \\ \diagdown \text{N}(\text{SR}'')_2 \end{matrix}$	c	54	farblose Nadeln (Dioxan/ Wasser)	81°	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_3$ (396.6) Ber. S 24.24 Gef. S 23.99

Die Verbb. 1–3 sind in zahlreichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; 4–11 sind mäßig löslich in Chloroform und Dioxan, wenig löslich in Benzol, fast unlöslich in Äthanol und Äther; 12 und 13 sind in fast allen Solvenzien gut löslich, mäßig löslich in Äthanol. Alle Verbindungen sind unlöslich in Ligroin und Wasser. Verbb. 2, 12 und 13 erleiden beim Lagern schon nach wenigen Tagen merkliche Zersetzung.

Tris-[trichlormethansulphenyl]-benzamidin: 16 g (0.1 Mol) *Benzamidin-hydrochlorid*, in 150 ccm Wasser gelöst, wurden mit der Lösung von 56 g (0.3 Mol) *Perchlormethylmercaptan* in 50 ccm Äther vereinigt. Man fügte zunächst wenig Emulgator hinzu und ließ dann unter mechanischem Rühren eine 25-proz. wäbr. Lösung von 56 g wasserfreiem Kaliumcarbonat (0.4 Mol) innerhalb von 60 Min. zutropfen. Die gewünschte Verbindung fiel bald

in gelblichen Kristallen aus (36.5 g, 65% d. Th.), die nach Umkristallisieren aus Dioxan farb- und geruchlos waren. Schmp. 188° (Zers.).

$C_{10}H_5Cl_9N_2S_3$ (568.5) Ber. Cl 56.13 N 4.93 S 16.85 Gef. Cl 56.32 N 5.02 S 17.18

Tab. 2. Mono-, Di- und Trisulfenyl-isoharnstoffe
(R = $C_6H_4 \cdot NO_2(o)$, R' = $C_6H_4 \cdot NO_2(p)$)

Verbindung	Verfahren	Ausb. (%)	Aussehen	Schmp. (Zers.)	Analyse
14 $C_6H_5O-C \begin{array}{l} \diagup N-SR' \\ \diagdown NH_2 \end{array}$	d	81	tiefgelbe Plättchen (Chloroform/Ligroin)	150°	$C_{13}H_{11}N_3O_3S$ (289.3) Ber. N 14.53 S 11.09 Gef. N 14.63 S 11.01
15 $CH_3O-C \begin{array}{l} \diagup N-SR' \\ \diagdown NH-SR' \end{array}$	c e	71 87	tiefgelbe Kristalle (Methanol)	162°	$C_{14}H_{12}N_4O_5S_2$ (380.4) Ber. N 14.73 S 16.86 Gef. N 14.73 S 16.82 Mol.-Gew. (Benzol) 370
16 $C_2H_5O-C \begin{array}{l} \diagup N-SR' \\ \diagdown NH-SR' \end{array}$	c e	81 82	gelbe Nadeln (Methanol/Aceton)	122° 151° ¹²⁾	$C_{15}H_{14}N_4O_5S_2$ (394.4) Ber. N 14.21 S 16.26 Gef. N 14.10 S 16.57
17 $CH_3O-C \begin{array}{l} \diagup N-SR \\ \diagdown N(SR)_2 \end{array}$	a	62	gelbe Stäbchen (Chloroform/Methanol)	182°	$C_{20}H_{15}N_5O_7S_3$ (533.5) Ber. N 13.13 S 18.02 Gef. N 13.19 S 17.88 Mol.-Gew. (Benzol) 507
18 $C_6H_5O-C \begin{array}{l} \diagup N-SR \\ \diagdown N(SR)_2 \end{array}$	a	81	gelbe Plättchen (Chloroform/Methanol)	190°	$C_{25}H_{17}N_5O_7S_3$ (595.6) Ber. N 11.71 S 16.15 Gef. N 11.68 S 16.42 Mol.-Gew. (Benzol) 607

Verbb. 17 und 18 sind mäßig löslich in Chloroform, Dimethylsulfoxyd und Eisessig, wenig löslich in Benzol und Aceton, fast unlöslich in Äthanol und Äther; die übrigen Verbindungen sind in vielen Solvenzien gut löslich.

Tab. 3. Mono-, Di- und Trisulfenyl-isothioharnstoffe
(R = $C_6H_4 \cdot NO_2(o)$, R' = $C_6H_4 \cdot NO_2(p)$)

Verbindung	Verfahren	Ausb. (%)	Aussehen	Schmp. (Zers.)	Analyse
19 $C(CH_3)_3S-C \begin{array}{l} \diagup N-SR' \\ \diagdown NH_2 \end{array}$	d	41	tiefgelbe Prismen (Benzol/Ligroin)	72°	$C_{11}H_{15}N_3O_2S_2$ (285.4) Ber. N 14.73 S 22.47 Gef. N 14.61 S 22.46
20 $C_2H_5S-C \begin{array}{l} \diagup N-SR \\ \diagdown NH-SR \end{array}$	a c e	62 84 78	tiefrote Nadeln (Chloroform/Ligroin)	152°	$C_{15}H_{14}N_4O_4S_3$ (410.5) Ber. N 13.66 S 23.44 Gef. N 13.60 S 23.74 Mol.-Gew. (Benzol) 423

¹²⁾ Dimorphie.

Tab. 3. (Fortsetzung)

Verbindung	Verfahren	Ausb. (0/0)	Aussehen	Schmp. (Zers.)	Analyse
21 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{SR}'^{10)} \\ \searrow \text{NH}-\text{SR}' \end{array}$	c e	94 96	gelbe Nadeln (Benzol/ Ligroin)	127°	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$ (410.5) Ber. C 43.87 H 3.44 N 13.66 S 23.44 Gef. C 43.96 H 3.80 N 13.62 S 23.51
22 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{S}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{SR}'^{10)} \\ \searrow \text{NH}-\text{SR}' \end{array}$	c e	69 83	gelbe Nadeln (Benzol/ Ligroin)	141°	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$ (438.5) Ber. N 12.77 S 21.93 Gef. N 12.58 S 21.89
23 $\text{CH}_3\text{S}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{SR} \\ \searrow \text{N}(\text{SR})_2 \end{array}$	a	75	orangerote Plättchen (Benzol/ Ligroin)	175°	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_4$ (549.6) Ber. N 12.74 S 23.33 Gef. N 12.73 S 23.78 Mol.-Gew. (Benzol) 521

Verb. 23 ist mäßig löslich in Chloroform, Dimethylsulfoxyd und Eisessig, wenig löslich in Benzol und Aceton, fast unlöslich in Äthanol und Äther; Verbb. 19–22 sind in vielen Solvenzien gut löslich.

Tab. 4. Mono- und Disulfonylguanidine
(R = $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(o)$, R' = $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(p)$)

Verbindung	Verfahren	Ausb. (%)	Aussehen	Schmp. (Zers.)	Analyse
24 $\text{H}_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{SR} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$	f	94	rote Nadeln (Aceton/ Ligroin)	201°	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (212.2) Ber. N 26.41 S 15.11 Gef. N 26.37 S 14.81 Mol.-Gew. (Aceton) ¹³⁾ 195
25 $\text{H}_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{SR}'^{12)} \\ \searrow \text{NH}-\text{SR}' \end{array}$	14)	90	tiefgelbe Kristalle (Dimethyl- sulfoxyd/ Wasser)	204°	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2$ (365.4) Ber. N 19.17 S 17.55 Gef. N 19.11 S 17.41 Mol.-Gew. (Aceton) 371
26 $\text{H}_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{SR}^{12)} \\ \searrow \text{NH}-\text{SR} \end{array}$	c f	42 51	tiefrote Nadeln (Aceton/ Ligroin)	226°	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2$ (365.4) Ber. N 19.17 S 17.55 Gef. N 19.35 S 17.39 Mol.-Gew. (Aceton) 351

3. Hydrochloride einiger Monosulfonylbasen

1 mMol Monosulfonylbase wurde in 25 ccm absol. Äther gelöst bzw. aufgeschlämmt. Man leitete etwa 10 Min. lang trockenen Chlorwasserstoff ein, filtrierte nach einigem Stehen lassen das gebildete Salz ab und reinigte durch Lösen in Methanol und Ausfällen mit Äther.

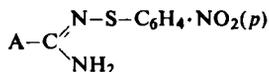
¹³⁾ ebullioskopisch.

¹⁴⁾ 10 mMol Guanidin-hydrochlorid in 10 ccm Methanol wurden bei -70° mit 30 mMol Natriummethylat-Lösung, dann mit 20 mMol *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid, in 30 ccm absol. Äther gelöst, versetzt. Aufarbeitung s. l. c. ¹⁾.

Tab. 5. Hydrochloride

Verbindung	Aussehen	Schmp. (Zers.)	Analyse
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(o) \cdot \text{HCl} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	schwach gelbe Plättchen	191°	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2 \cdot \text{HCl}$ (279.8) Ber. N 15.04 S 22.92 Gef. N 14.88 S 22.38
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(o) \cdot \text{HCl} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	schwach gelb- grüne Nadeln	216°	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$ (248.7) Ber. N 22.53 Gef. N 22.32
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(p) \cdot \text{HCl} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	farblose Plättchen	160°	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$ (248.7) Ber. N 22.53 Gef. N 22.56

Tab. 6.

Jodometrische Titration von Sulfenyl-isoharnstoffen, -isothiobarnstoffen und -guanidinen¹⁵⁾

A	Einwaage (mg)	Verbrauch 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ccm)	Gef. Sulfenyl-Verbindung	
			mg	% d. Einwaage
$\text{CH}_3\text{O}^{1)}$	39.0	1.72	39.0	100.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{1)}$	52.4	2.16	52.0	99.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	40.6	1.38	40.0	98.5
$\text{CH}_3\text{S}^{1)}$	27.2	1.11	27.0	99.3
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{S}$	32.3	1.12	32.0	99.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^{1)}$	61.2	2.37	60.9	99.5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^{1)}$	64.6	1.77	64.6	100.0

¹⁵⁾ Methodik s. I.c.³⁾.