

WALTER RUSKE und MANFRED KEILERT *)

Die Umsetzung von Säurehalogeniden mit Rhodaniden in Dimethylformamid

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 27. März 1961)

Die Umsetzung von Benzoylchlorid mit Bleirhodanid in Dimethylformamid führt zum Benzoylsenföhl, das teils unter Abspaltung von COS in Benzonitril übergeht, teils mit dem Lösungsmittel zu *N,N*-Dimethyl-*N'*-benzoyl-formamidin und COS reagiert. Daneben entstehen Bleithiobenzoat und polymerer Rhodanwasserstoff. — Bei der analogen Umsetzung mit Formylfluorid zerfällt gebildetes Formylsenföhl sofort zu CO und Rhodanwasserstoff, der durch zugesetzte aromatische Amine als *N*-Aryl-thioharnstoff, in Gegenwart von Aceton auch als 1-Aryl-4.4.6-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin-thion-(2) nachgewiesen werden kann.

Versuche zur Darstellung des Formylcyanids, des Sauerstoffanalogen der dimeren Blausäure (Iminoacetonitril), hatten ergeben, daß diese Verbindung bei Raumtemperatur in Kohlenmonoxyd und Cyanwasserstoff zerfällt¹⁾. Dieses Formylpseudohalogenid besitzt also die gleiche Instabilität wie beispielsweise das Formylchlorid. Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob auch andere Pseudohalogenide, beispielsweise Formylisothiocyanat (Formylsenföhl), diese Zerfallstendenz zeigen.

Als Syntheseweg sollte die Umsetzung des Formylfluorids mit einem geeigneten Metallrhodanid in homogener Phase herangezogen werden, um die Reaktionstemperatur möglichst niedrig halten zu können. Bei derartigen Reaktionen wird häufig Bleirhodanid verwendet, das in Dimethylformamid gut löslich ist. Um die besten Bedingungen für diese Umsetzung zu finden, wurde sie zunächst am Benzoylchlorid untersucht, das mit Blei-²⁾ oder Kaliumrhodanid³⁾ glatt das Benzoylsenföhl beim Kochen in einem inerten Lösungsmittel liefert.

Die Lösung des Bleirhodanids in Dimethylformamid wurde bei Raumtemperatur mit Benzoylchlorid versetzt. Unter Erwärmung und Gasentwicklung fiel dabei eine eigelbe Substanz aus, aus der sich durch Aceton das bei der Umsetzung gebildete Bleichlorid extrahieren ließ. Der Rückstand bestand aus Bleithiobenzoat und polymerem Rhodanwasserstoff. Destillation des ursprünglichen Filtrats lieferte *N,N*-Dimethyl-*N'*-benzoyl-formamidin (VII) neben Benzonitril (V), während das bei der Reaktion gebildete Gas aus Kohlenoxysulfid (bestimmt als Benzylammonium-*N*-benzyl-thiocarbamat⁴⁾) und Kohlenmonoxyd bestand. Diese Ergebnisse gestatten die Ableitung folgender Umsetzungen:

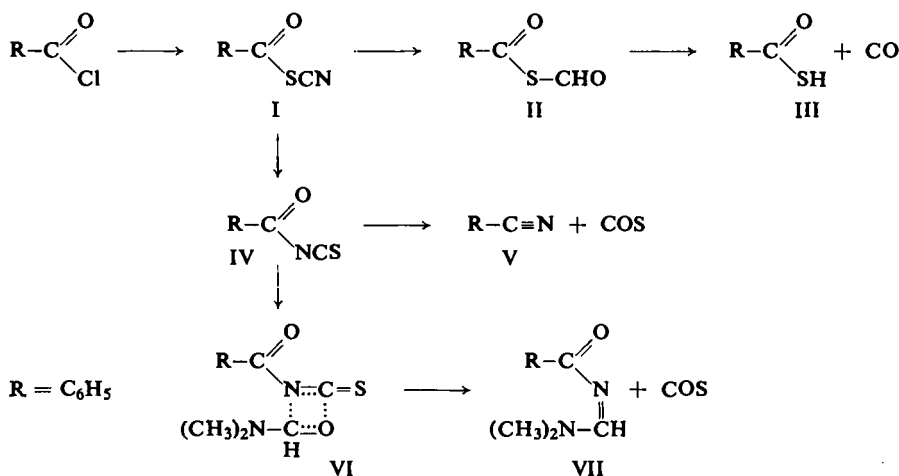
*) Diplomarb. M. KEILERT, Humboldt-Univ. Berlin, 1961.

1) W. RUSKE und H. J. JAHNS, Z. Chemie 1, 158 [1961].

2) A. E. DIXON, J. chem. Soc. [London] 75, 375 [1899]; A. E. DIXON und J. TAYLOR, ebenda 93, 684 [1908]; T. B. JOHNSON und L. H. CHERNOFF, J. Amer. chem. Soc. 34, 164 [1912].

3) I. B. DOUGLASS und F. B. DAINS, J. Amer. chem. Soc. 56, 719 [1934]; J. C. AMBELANG und T. B. JOHNSON, ebenda 61, 632 [1939].

4) G. HAGELOCH, Chem. Ber. 83, 258 [1950].



Während Alkylrhodanide (-thiocyanate) sich beim Erhitzen in die stabileren Alkylsenföle(-isothiocyanate) umlagern, zeigten A. E. DIXON und J. TAYLOR⁵⁾, daß in der Acylreihe nur die Senföle beständig sind. Auch das Benzoylderivat dürfte also die Struktur eines Senföls (IV) besitzen. IV reagiert dann mit dem Lösungsmittel Dimethylformamid zum Amidinderivat VII und Kohlenoxysulfid; die Menge des Amidins ist dabei geringer als die des Kohlenoxysulfids. Das deutete auf eine Nebenreaktion hin, bei der gebildetes Benzoylsenföls in Benzonitril (V) und Kohlenoxysulfid zerfällt. Diese Aufspaltung der Acylsenföle wurde bereits von H. LIMPRICHT⁶⁾ beobachtet. Daß diese Umsetzungen tatsächlich über primär gebildetes Benzoylsenföls verlaufen, wurde durch die Reaktion dieser Verbindung mit Dimethylformamid bewiesen. Auch hierbei entstanden V, VII und Kohlenoxysulfid.

Die Bildung des Bleithiobenzoats und des polymeren Rhodanwasserstoffs könnte man darauf zurückführen, daß das Rhodanidion primär am Schwefel unter Bildung von Benzoylrhodanid (I) reagiert. Sowohl Kaliumrhodanid⁷⁾ als auch Benzoylchlorid⁸⁾ zeigen nämlich in Dimethylformamid elektrische Leitfähigkeit, so daß zunächst in einer Ionenreaktion der Angriff des Rhodanidions auf das Benzoylkation erfolgen könnte. Die rasche Stabilisierung I \rightarrow IV bewirkt, daß nur wenig I vor der Umlagerung mit Dimethylformamid unter Bildung von Benzoesäure-ameisensäure-thioanhydrid (II) reagiert, das unter Kohlenmonoxydabspaltung — dieses wurde nachgewiesen — die Thiobenzoessäure (III) liefert. III setzt sich mit Bleirhodanid zum Bleisalz um; der dabei freigesetzte Rhodanwasserstoff geht im Reaktionsgemisch in polymere Produkte über.

Wir vermuten, daß die Bildung des Amidinderivates VII aus IV über VI in einer Mehrzentrenreaktion verläuft. In der Literatur sind einige analoge Umsetzungen beschrieben worden, z. B. die Reaktion des Phenylisocyanats mit Benzanilid zum *N,N'*-Diphenylbenzamidin

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 93, 696 [1908].

⁶⁾ Ann. chem. Pharm. (Liebig's Ann. Chem.) 99, 117 [1856].

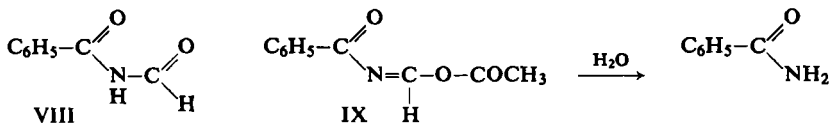
⁷⁾ D. P. AMES und P. G. SEARS, J. physic. Chem. 59, 16 [1955].

⁸⁾ H. K. HALL, J. Amer. chem. Soc. 78, 2717 [1956].

und Kohlendioxyd⁹⁾. W. LOGEMANN und Mitarbb.¹⁰⁾ konnten bei der Umsetzung von Iso-cyanaten mit Amidin die Bildung von Addukten sicherstellen, die beim Schmelzen Kohlendioxyd abspalten und in Amidinderivate übergehen. Die Verfasser nehmen aber einen anderen Reaktionsmechanismus an. Michlers Keton reagiert mit Phenylisocyanat zum Anil dieses Ketons unter Abspaltung von Kohlendioxyd¹¹⁾; diese Umsetzung ist der Amidinsynthese weitgehend analog und läßt sich durch Annahme einer Mehrzentrenreaktion unter intermediärer Ausbildung eines Vierringes deuten^{*}). Auch die Dimerisierung des Phenylisocyanats zum 1.3-Diphenyl-1.3-diaza-cyclobutandion-(2.4)¹²⁾ sei erwähnt.

Erhitzen wäßriger Lösungen von VII lieferte Benzamid, Ameisensäure und Dimethylamin, während bei der säurekatalysierten Hydrolyse *N*-Formyl-benzamid (VIII) und Dimethylamin entstanden. Das von R. M. ROBERTS¹³⁾ angeführte Reaktionsschema für die saure Alkohololyse der Amidine läßt dieses Ergebnis erwarten.

VII konnte wegen Sekundärreaktionen nicht als Amidinsalz identifiziert werden. Beim Kochen mit einer äquimolaren Menge Acetanhydrid lieferte VII *N,N*-Dimethyl-acetamid und *O*-Acetyl-*N*-benzoyl-formimid (IX), das sich jedoch nicht in reiner Form isolieren ließ, sondern beim Umkristallisieren in Benzamid übergang. Auch dieses Isoamid besitzt damit die bereits von K. BRUNNER¹⁴⁾ beobachtete Instabilität dieser Verbindungsklasse.



Ähnlich verlief die Umsetzung mit Pikrinsäure oder Chlorwasserstoff. Auch hier entstanden zunächst die IX entsprechenden Isoamide (*O*-Pikryl-*N*-benzoyl-formimid bzw. *N*-Benzoyl-formimidchlorid), die nicht weiter charakterisiert wurden, sowie Dimethylammoniumpikrat bzw. -chlorid. Daß hier zwei Moll. Säure verbraucht werden, zeigte die Umsetzung mit Chlorwasserstoff. Nach dem Umkristallisieren des gebildeten Niederschlags aus Alkohol enthielt die Mutterlauge HCl (pH 2); das Imidchlorid hatte unter dem Einfluß des Lösungsmittels sein Cl-Atom gegen den Äthoxylrest ausgetauscht.

Bei einem analogen Reaktionsverlauf sollte aus Formylfluorid unter der Voraussetzung, daß Formylsenföle eine gewisse Stabilität besitzt, in Dimethylformamid das *N,N*-Dimethyl-*N'*-formyl-formamidin entstehen. Die Umsetzung ergab auch hier einen gelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen der farbigen Komponente mit Dimethylformamid aus Bleifluorid bestand. Im Filtrat ließen sich jedoch keine definierten Verbindungen nachweisen, so daß anzunehmen war, daß Formylsenföle

^{*}) Bei der Korrektur erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von M. L. WEINER (J. org. Chemistry **25**, 2245 [1960]), nach der Phenylisocyanat mit Dimethylformamid über einen intermediär auftretenden instabilen Vierring zu *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin und CO₂ reagiert. Alkalische Hydrolyse liefert in Analogie zu unseren Ergebnissen Anilin, Ameisensäure und Dimethylamin, saure Hydrolyse Formanilid und Dimethylamin.

⁹⁾ B. KÜHN, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 2880 [1884].

¹⁰⁾ W. LOGEMANN und D. ARTINI, Chem. Ber. **90**, 2527 [1957]; **91**, 2574 [1958]; W. LOGEMANN, D. ARTINI, G. TOSOLINI und F. PICCININI, Chem. Ber. **91**, 951 [1958]; W. LOGEMANN, D. ARTINI und G. TOSOLINI, Chem. Ber. **91**, 2566 [1958].

¹¹⁾ H. STAUDINGER und R. ENDLE, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1042 [1917].

¹²⁾ C. J. BROWN, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2931.

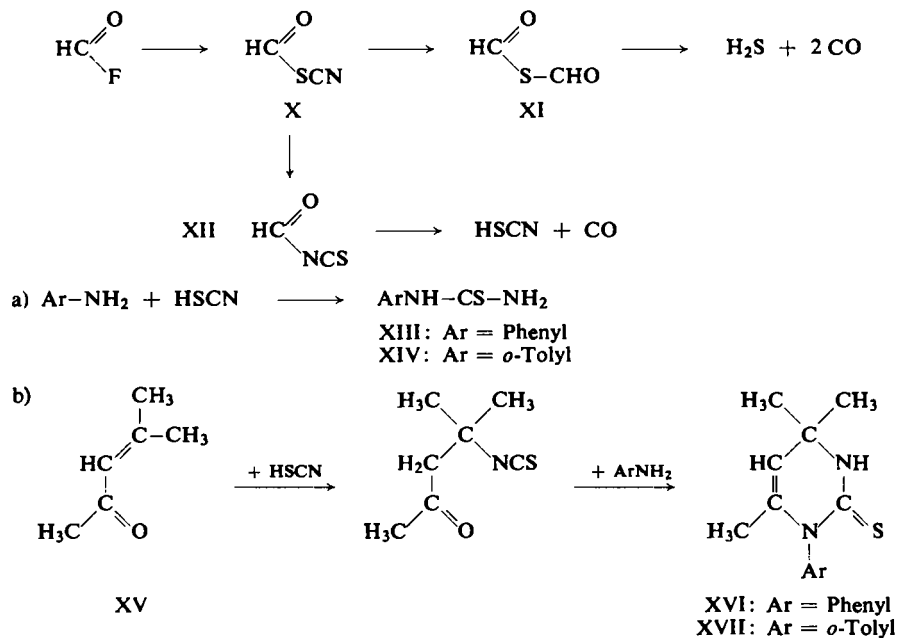
¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 3603 [1950]. ¹⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2671 [1914].

schnell in Rhodanwasserstoff und Kohlenmonoxyd zerfällt. Der entstandene Rhodanwasserstoff sollte sich durch die Bildung eines Thioharnstoffderivates beim Zusatz von Anilin nachweisen lassen. Die Analysenwerte eines schwefelhaltigen Körpers, der nach Zusatz von Aceton neben Bleisulfid isoliert wurde, stimmten jedoch auf keine einheitliche Verbindung.

Das Auftreten von Zersetzungsprodukten des Formylsenföls legte eine Variation der Reaktionsbedingungen nahe. Wir wählten Calciumrhodanid, das ebenfalls ein schwerlösliches Fluorid bildet, und als Lösungsmittel Aceton¹⁵⁾. Zum Abfangen des Rhodanwasserstoffs wurde das vom Calciumfluorid abgetrennte Filtrat mit *o*-Toluidin versetzt. Auch mit diesem Amin entstand jedoch kein einheitliches Produkt. Die präparative Trennung an einer Aluminiumoxyd-Säule ergab den erwarteten *N*-[*o*-Tolyl]-thioharnstoff, der durch Misch-Schmelzpunkt und IR-Vergleich mit einem authent. Präparat identifiziert wurde. Eine weitere Verbindung erwies sich als 1-[*o*-Tolyl]-4.4.6-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin-thion-(2). Das IR-Spektrum zeigt das Vorliegen der Thioketonform ($\nu_{C=S}$: 1490/cm); eine S-H-Valenzschwingung war nicht aufzufinden, so daß ein Gleichgewicht mit der tautomeren Mercaptoform ausscheidet.

Analog ließ sich das bei der Umsetzung in Dimethylformamid und nachträglichem Kochen mit Aceton isolierte Substanzgemisch als *N*-Phenyl-thioharnstoff und 1-Phenyl-4.4.6-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin-thion-(2) identifizieren.

Die Bildung der Substanzen aus Formylfluorid wird dem beim Benzoylchlorid geschilderten Chemismus folgen:



¹⁵⁾ H. P. KAUFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 390 [1929].

Das primär gebildete Formylrhodanid (X) geht in das Ameisensäure-thioanhydrid (XI) über. Dieses zerfällt unter Bildung von Kohlenmonoxyd und Schwefelwasserstoff, der mit dem Bleirhodanid Bleisulfid und polymeren Rhodanwasserstoff liefert, so weit dieser nicht in monomerer Form abgefangen wird. Die Umlagerung von X in das Senföl XII wird auch hier schneller erfolgen als die Umsetzung $X \rightarrow XI$; XII ist jedoch unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil, sondern zerfällt zu Kohlenmonoxyd und Rhodanwasserstoff. Das der Reaktionsmischung zugesetzte Aceton wird in XV übergeführt, das den Hauptteil des gebildeten Rhodanwasserstoffs anlagert. Anlagerung des Amins an die Isothiocyanatgruppierung und anschließende Cyclisierung unter Wasseraustritt führt dann zu den Pyrimidinderivaten XVI und XVII. Daneben reagiert Rhodanwasserstoff auch mit dem zugesetzten Amin unter Bildung der Thioharnstoffe XIII bzw. XIV.

Diese Ergebnisse zeigen, daß unter den untersuchten Bedingungen Formylsenföl ebenso wie Formylcyanid oder Formylchlorid instabil ist und in Kohlenmonoxyd und Rhodanwasserstoff zerfällt, der zu den geschilderten Folgereaktionen Anlaß gibt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N,N-Dimethyl-*N'*-benzoyl-formamidin (VII)

a) 23.1 g *Bleirhodanid* wurden kalt in 30 ccm *Dimethylformamid* gelöst und 20 g *Benzoylchlorid* hinzugegeben. Unter Erwärmung und Gasentwicklung fiel eine eigelbe Substanz aus, die nach 3 stdg. Stehenlassen abgesaugt wurde. Fraktionierung des Filtrats lieferte bei einer Siedetemperatur von 194–196°/14 Torr 8.8 g (35%) VII, das nach dem Umkristallisieren aus Äther bei 74–75° schmolz.

b) 14 g *Kaliumrhodanid* wurden unter Erwärmen in 60 ccm *Dimethylformamid* gelöst, mit 20 g *Benzoylchlorid* versetzt und die Mischung 4 Stdn. auf dem Wasserbad, dann 1/4 Sde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Absaugen von Kaliumchlorid lieferte die Fraktionierung des Filtrats 4.9 g (33%) *Benzonitril* (V) vom Sdp. 75–77°/19 Torr (Verseifung zu *Benzoessäure*, Schmp. 121°) sowie 6 g (24%) VII vom Sdp. 200–205°/19 Torr; aus Äther Schmp. 74–75°.

c) 5.3 g *Benzoylsenföl* (dargestellt nach J. AMBELANG³⁾ durch Kochen von trockenem Kaliumrhodanid mit Benzoylchlorid in Benzol; farblose Flüssigkeit vom Sdp. 124–126°/13 Torr) wurden mit 2.45 g Dimethylformamid versetzt und die Mischung 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Aufnehmen in Äther, Aufkochen mit Aluminiumoxyd und Abtreiben des Lösungsmittels lieferte 2.1 g (36%) VII vom Schmp. 74–75°.

$C_{10}H_{12}N_2O$ (176.2) Ber. C 68.15 H 6.87 N 15.90 Gef. C 68.35 H 6.90 N 15.83

Untersuchung des nach a) gebildeten Niederschlags: 24 stdg. Extrahieren mit Aceton im Soxhlet-Apparat trennte Bleichlorid ab. Der unlösliche Extraktionsrückstand wurde mit verd. Schwefelsäure behandelt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte. Das Säureunlösliche wurde in verd. Natronlauge aufgenommen; aus dieser Lösung fällte Schwefelwasserstoff Bleisulfid. Die saure Lösung wurde mit Natriumcarbonat-Lösung auf pH 6 eingestellt; dabei fiel polymerer Rhodanwasserstoff aus. (In heißer Salzsäure löslich unter teilweiser Depolymerisation mit charakteristischem, an Schwefeldioxyd erinnerndem Geruch, mit Eisen(III)-chlorid Rotfärbung). Das Filtrat davon gab mit *p*-Bromphenacylbromid den *Benzoessäure-p*-bromphenacylester vom Schmp. 117°.

Der Niederschlag bestand danach aus *Bleichlorid*, *Bleithiobenzoat* und *polymerem Rhodanwasserstoff*.

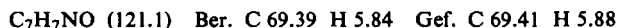
Untersuchung der nach a) gebildeten Gase: Das Gasgemisch wurde mit einem Stickstoffstrom durch Waschflaschen mit wäßriger Bariumhydroxyd-Lösung sowie mit Palladium-

chlorid-Lösung geleitet. Im ersten Falle entstand ein Niederschlag von Bariumcarbonat. Neutralisieren des davon befreiten Filtrats mit verd. Salpetersäure und Zugabe von Bleinitrat fällt Bleisulfid. Aus der Palladiumchloridlösung wurde Palladium abgeschieden. Die Gase bestanden danach aus *Kohlenoxysulfid* und *Kohlenmonoxyd*.

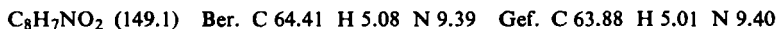
Die quantitative Bestimmung des Kohlenoxysulfids erfolgte nach HAGELLOCH⁴⁾ durch Einleiten in eine äther. Lösung von Benzylamin und Auswiegen des gebildeten Benzylammonium-*N*-benzyl-thiocarbamats. Bei Ansatz c) entstanden 6.85 g (75 %) mit dem charakteristischen Verhalten beim Schmelzen.

Hydrolyse- und Solvolysereaktionen an VII

a) Aufkochen von VII in Wasser lieferte schuppige Kristalle von *Benzamid*; Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther 127–128°.

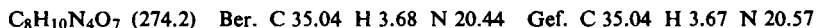


b) Aufkochen von VII mit Acetanhydrid oder Eisessig und Verdünnen mit Wasser fällt *N*-Formyl-benzamid (VIII). Umkristallisiert aus Äther/Petroläther oder Benzol, schmolz es bei 112–113°. Der Misch-Schmp. mit einer nach A. EINHORN, E. BISCHKOPFF und B. SZELINSKI¹⁶⁾ aus Benzamid und Formaldehyd über die *N*-Hydroxymethylverbindung und deren Oxydation dargestellte Probe zeigte keine Depression.



c) 3.5 g VII wurden mit 2.04 g Acetanhydrid 12 Std. gekocht. Fraktionieren gab 0.9 g (ca. 50 %) *Dimethylacetamid* vom Sdp. 63–65°/16 Torr und 1.9 g (ca. 50 %) *O*-Acetyl-*N*-benzoyl-formimid (IX) vom Sdp. 155–165°/16 Torr; Schmp. 85°. Versuche, IX durch Umkristallisieren zu reinigen, lieferten Benzamid, so daß IX wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht analysiert werden konnte.

d) 1 g VII wurde in 10 ccm Äther mit der Lösung von 1.3 g Pikrinsäure in 150 ccm Äther versetzt. Umkristallisieren des Niederschlags aus Aceton gab 470 mg (30%) *Dimethylammoniumpikrat* vom Schmp. 158–159°.



In der Mutterlauge ließ sich wenig nicht umgesetztes VII neben gelben zerfließlichen Kristallen des Isoamids nachweisen.

e) In die Lösung von 1.2 g VII in 10 ccm Äther wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und der sehr hygroskopische Niederschlag von *Dimethylammoniumchlorid* und *N*-Benzoyl-formimidchlorid aus Äther/Alkohol umgefällt. Das dabei noch sehr unrein erhaltene Dimethylammoniumchlorid (390 mg) vom Schmp. 169° wurde mit Benzoylchlorid in Pyridin in das *N,N*-Dimethyl-benzamid übergeführt und als solches charakterisiert. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus wäßr. Alkohol 42°.

1-Phenyl-4,4,6-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidin-thion-(2) (XVI): *Formylfluorid* wurde nach dem Verfahren von G. OLAH, S. KUHN und S. BEKE¹⁷⁾ aus Kaliumhydrogenfluorid, Ameisensäure und Benzoylchlorid in rund 16-proz. Ausbeute hergestellt. 7.7 g wurden unter Kühlung mit CO₂/Aceton mit der Lösung von 24 g *Bleirhodanid* in 50 ccm *Dimethylformamid* versetzt und die Temperatur der Mischung langsam auf 0° gesteigert. Der gelborangefarbene Niederschlag (Bleifluorid) wurde abgetrennt und das Filtrat mit 6.6 g Anilin versetzt. Dabei bildete sich ein gelber, sofort schwarz werdender Niederschlag aus Bleisulfid. Zugabe von Aceton und Kochen ballte den Niederschlag zusammen. Aus dem Filtrat schieden sich beim Abkühlen durch *N*-Phenyl-thioharnstoff (XII) verunreinigte Kristalle von XVI (0.4 g) mit

16) Liebigs Ann. Chem. 343, 227 [1905].

17) Chem. Ber. 89, 862 [1956].

einem Schmp. von 188–189° ab. Eine nach R. A. MATHES, F. D. STEWART und F. SWEDISH JR.¹⁸⁾ aus Ammoniumrhodanid, Mesityloxyd und Anilin dargestellte Vergleichsprobe schmolz bei 191°, der Misch-Schmp. betrug 190°.

1-[o-Tolyl]-4.4.6-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin-thion-(2) (XVII): Zu 7.7 g *Formylfluorid* ließ man unter Kühlung in CO₂/Aceton die Lösung von 15 g getrocknetem *Calciumrhodanid* in 100 ccm Aceton zutropfen. Beim Erwärmen auf 0° schieden sich unter Gelborangefärbung der Lösung 6 g Calciumfluorid ab. Das Filtrat wurde mit 13 ccm *o-Toluidin* versetzt und nach zweitägigem Stehenlassen der aus *N-[o-Tolyl]-thioharnstoff* (XIV) und XVII bestehende Niederschlag (13.3 g), der nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 197° schmolz, abgetrennt. Eine authent. Vergleichsprobe²⁰⁾ von XVII schmolz bei 202°.

Die papierchromatographische Trennung erfolgte durch Entwickeln mit Propanol-(1)/Eisessig/Wasser/konz. Salzsäure (50:30:15:5) im absteigenden Chromatogramm auf SCHLEICHER & SCHÜLL-Papier 2043 b. XIV hatte hierbei den *R_F*-Wert 0.80. (Positive Reaktion mit Grote-¹⁹⁾ und mit Feigl-Reagenz²⁰⁾). XVII lief mit der Lösungsmittelfront (positive Reaktion mit Feigl-Reagenz, blaue Fluoreszenz im UV-Licht).

Zur säulenchromatographischen Trennung wurden 2 g des Gemisches in 50 ccm Benzol gelöst und auf eine Al₂O₃-Säule aufgetragen. Elution mit einem Benzol/Essigester-Gemisch (4:1) lieferte 1.33 g XVII vom Schmp. 204°; Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat 203°.

C₁₄H₁₈N₂S (246.4) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.31 S 12.99

Gef. C 68.16 H 7.39 N 11.43 S 13.62

Anschließend wurden mit Methanol 0.6 g eines Gemisches von XVII und *N-[o-Tolyl]-thioharnstoff* (XIV) vom Schmp. 159° eluiert, aus dem XIV in sehr geringer Menge isoliert und durch den Misch-Schmp. mit einer nach G. HELLER und W. BAUER²¹⁾ hergestellten Probe sowie durch den Vergleich der IR-Spektren beider Verbindungen identifiziert wurde.

¹⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 1452 [1948].

¹⁹⁾ J. biol. Chemistry **93**, 25 [1931].

²⁰⁾ F. FEIGL, Mikrochemie **15**, 1 [1934], siehe auch „Qualitative Analysis by Spot-Tests“, Band 2, S. 164; Elsevier Publ. Co., New York/Amsterdam, 1946.

²¹⁾ J. prakt. Chem. [2] **65**, 365 [1902].