

Durch Umsetzung der Komponenten im Molverhältnis 1:1 unter gleichen Bedingungen erhielten wir  $\text{Co}_2(\text{CO})_5[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  in violettroten Prismen (aus Äther/Petroläther), Zers.-P. 150–155°.

$\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{O}_5\text{P}$  (698.4) Ber. C 63.62 H 3.61 Co 16.88 Gef. C 62.91 H 3.80 Co 17.24

IR-Spektrum: 4 Banden für endständige CO-Liganden bei 4.84, 4.93, 4.99 und 5.08  $\mu$ .

0.95 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_3$  und 1.95 g  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (Molverh. 1:2) wurden in 50 ccm Petroläther 5 $\frac{1}{2}$  Stdn. unter  $\text{N}_2$  auf 110° erhitzt. Bei der Chromatographie der Reaktionslösung wurden mit Petroläther 0.62 g (65%) des eingesetzten Komplexes und mit Benzol 0.49 g (35%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_3$  eluiert; schwarzviolette Prismen (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 191° (Zers.).

$\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{Co}_2\text{O}_3\text{P}$  (710.6) Ber. C 65.89 H 6.39 P 4.37 Gef. C 66.01 H 6.37 P 4.45

IR-Spektrum: 2 Banden für endständige CO-Liganden bei 4.97 und 5.11  $\mu$ .

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  lieferte mit der 4fachen Molmenge  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bei 80° in Benzol 45%  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  neben hellbraunen, amorphen Produkten.

## JOACHIM GOERDELER und HERBERT PORRMANN

### Über *N*-Thioacyl-amidine, I<sup>1)</sup>

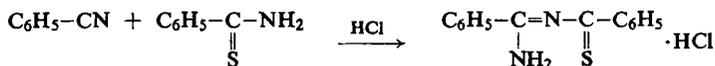
Zur Darstellung aus Nitrilen und Thioamiden in Gegenwart von Chlorwasserstoff

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 8. April 1961)

Durch Einwirkung von aliphatischen Thioamiden auf die entsprechenden Nitrile in Gegenwart dosierter Mengen Chlorwasserstoff wurden *N*-Thioacyl-amidinhydrochloride in guten Ausbeuten erhalten. Einige Thioamide konnten auch mit nichtentsprechenden Nitrilen im gleichen Sinne umgesetzt werden; in anderen Fällen traten hierbei jedoch Anomalien auf.

Vor 50 Jahren erhielt MOTOOKI MATSUI<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Benzonnitril auf Thiobenzamid in Gegenwart von Chlorwasserstoff eine kristalline, farbige Verbindung, die er als Hydrochlorid des Dibenzimino-thioäthers auffaßte. Etwas später klärte SEICHI ISHIKAWA<sup>3)</sup>, der dieses Gebiet in der Folgezeit eingehend bearbeitete, den wahren Sachverhalt auf. Es handelte sich um das isomere *N*-Thiobenzoyl-benzamidin, das wie folgt entstanden war:



<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. H. PORRMANN, Univ. Bonn 1960.

<sup>2)</sup> Mem. Coll. Engng., Kyoto Imp. Univ. 2, 401 [1910]; C. 1911 I, 982.

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. Japan 42, 579 [1921]; C. A. 16, 1588 [1922]; vgl. auch H. RIVIER und C. SCHNEIDER, Helv. chim. Acta 3, 119 [1920], und D. A. PEAK, J. chem. Soc. [London] 1952, 215. Letzterer Autor stellte auch einige Thioacyl-amidine aus Imidoyl-imidchloriden +  $\text{H}_2\text{S}$  dar.

Zu diesen Versuchen wurden auch andere aromatische Ausgangsverbindungen herangezogen<sup>4)</sup>.

In gemischten Ansätzen<sup>4,5)</sup> (Thioamid und Nitril mit verschiedenen Resten) und bei *N*-substituierten Thioamiden und Imidchloriden<sup>6)</sup> traten oft Anomalien auf.

Nach Art der PINNERSchen Imidoester-Synthesen arbeitete man gewöhnlich in Äther, der mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde. Es hat sich nun herausgestellt, daß in vielen Fällen, insbesondere in dem bisher nicht beschriebenen System aliphatisches Nitril + entsprechendes unsubstituiertes Thioamid eine weit geringere Dosierung der Säure wesentlich ist. Das wird deutlich aus den Daten der Tabelle 1, in der die Ergebnisse der Umsetzung

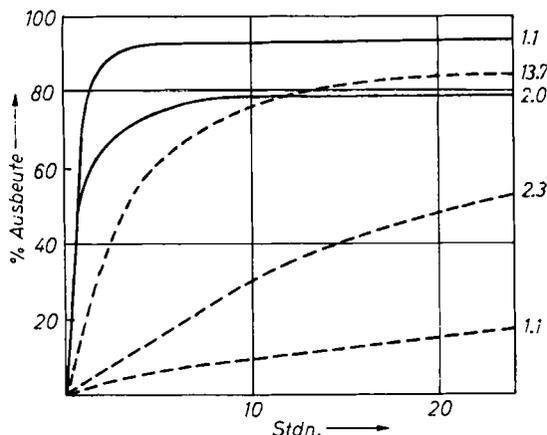


wiedergegeben sind.

Tab. 1. Abhängigkeit der Ausbeute an I von der HCl-Menge (72 Stdn., Raumtemperatur, überschüssiges Nitril als Lösungsmittel)

Mol HCl (auf 1 Mol Thioamid)	0	0.75	1.0	1.5	1.8	2.3	3.0	3.9	4.8	6.4	8.0	16
Ausbeute in % bei R =												
{ CH <sub>3</sub>	0	79	95	88					70	62		
{ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	55		93	90	84	71					
{ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	0	46		86	89	85		66				
{ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0		20			60	72		82		87	84

Der zeitliche Verlauf ist aus den folgenden Kurven zu ersehen:



Abhängigkeit der Ausbeute an I von der Zeit (— R = CH<sub>3</sub>, - - - - R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; die Zahlen an den Kurven bedeuten Mol HCl/Mol Thioamid)

4) S. ISHIKAWA, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 7, 277 [1928]; C. 1928 I, 1764.

5) S. ISHIKAWA, J. chem. Soc. Japan 44, 382 [1923]; C. A. 17, 3022 [1923].

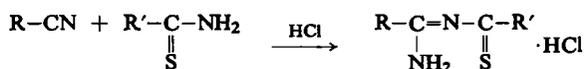
6) S. ISHIKAWA, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 10, 191 [1927]; C. 1927 II, 1268. Vgl. auch G. S. JAMIESON, J. Amer. chem. Soc. 26, 177 [1904], und H. RIVIER und C. SCHNEIDER, Helv. chim. Acta 3, 115 [1920].

Um günstige Ergebnisse zu erzielen, darf man demnach bei den aliphatischen Verbindungen nur etwa mit der stöchiometrischen Menge Chlorwasserstoff arbeiten, während im aromatischen Bereich ein ziemlich großer Überschuß erlaubt und notwendig ist.

Auch in Äther, statt in überschüssigem Nitril, lassen sich unter Beachtung dieser Verhältnisse aliphatische Thioacyl-amidine erhalten. So gaben z. B. Acetonitril und Thioacetamid mit 1 Mol Chlorwasserstoff in diesem Medium bei Siedetemperatur nach  $\frac{1}{2}$  Stde. 76% I, R = CH<sub>3</sub>.

Nicht immer so befriedigend verliefen Umsetzungen mit nicht korrespondierenden Kombinationen, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Tab. 2. Reaktion zwischen Thioamiden und Nitrilen mit verschiedenen Substituenten (in überschüssigem Nitril)



R	R'	Mol HCl*)	Ausb. *) %	Nebenprodukt
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.0	68	rotbraunes Öl
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.1	46	rotbraunes Öl
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.0	55	rotbraunes Öl
CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.0	70	rotbraunes Öl
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1.0	—	28% I, R = CH <sub>3</sub> + gelbes Öl
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	3.5	—	62% I, R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2.8	—	80% I, R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.5	—	58% I, R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

\*) bezogen auf 1 Mol Thioamid.

Wohl lassen sich also hier einige der erstrebten gemischten Verbindungen „planmäßig“ erhalten, aber die Ausbeuten sind geringer, und die Entfernung von Verunreinigungen bereitet Schwierigkeiten. In anderen Fällen, insbesondere bei aromatischem Nitril, treten anomale Thioacyl-amidine auf.

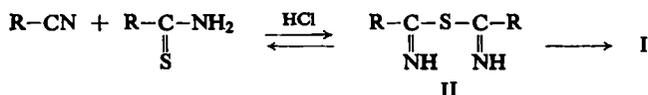
Schließlich gibt es Kombinationen, die überhaupt keine isolierbaren Thioacyl-amidine liefern. Einige Resultate sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tab. 3. Weitere Imidoacylierungsversuche an Thioamiden (in Äther mit HCl, 34°)

a)	$\text{BrCN} + \text{CH}_3-\text{CS}-\text{NH}_2 \xrightarrow[\text{bei } -10^\circ]{\text{(ohne HCl)}} \text{HBr} + \text{HSCN} + \text{CH}_3\text{CN}$
b)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{NH}-\text{CN} + \text{CH}_3-\text{CS}-\text{NH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{CN}$
c)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CN} + \text{CH}_3-\text{CS}-\text{NH}_2 \longrightarrow (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)_2]^{2\oplus} 2\text{Cl}^{1\ominus 7)} 51\%$
d)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CN} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CS}-\text{NH}_2 \longrightarrow (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)_2]^{2\oplus} 2\text{Cl}^{1\ominus 7)} 38\%$
e)	$\text{CH}_3-\text{CN} + (\text{NH}_2)_2\text{CS} \longrightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{HCl}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$

7) P. CHABRIER, S.-H. RENARD und E. RENIER, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 235, 64 [1952].

Die mitgeteilten Beobachtungen stehen in Einklang mit einer bereits von ISHIKAWA<sup>4)</sup> formulierten Reaktionsfolge:



Wir vermuten, daß sich primär aus dem Nitril und dem Chlorwasserstoff im Gleichgewicht Imidchlorid  $\text{R}-\text{C}(=\text{NH})\text{Cl}$  bzw. Nitriliumchlorid  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{NH}^+\text{Cl}^-$  bildet, das dann mit dem Schwefel des Thioamids (soweit dieses nicht protoniert vorliegt) reagiert. Hiernach steht die Reaktion in Parallele zu der Umsetzung von Acetylchlorid und anderen Säurechloriden mit Thiobenzamid<sup>8)</sup>. Länger bekannt ist ferner die *S*-Acylierung des Thioharnstoffs<sup>9)</sup> und des Thioformamids<sup>10)</sup>. Eine Anreicherung von II bzw. seinem Hydrochlorid erfolgte in unseren Systemen jedoch nicht.

Die Umlagerung des hypothetischen Imidosulfids zum stabileren Thioacyl-amidin dürfte über einen Ring- bzw. Vier-Zentren-Mechanismus erfolgen. Nach unseren Versuchen verläuft sie irreversibel: Künstliche Gemische verschiedener Thioacyl-amidinhydrochloride, unter Synthesebedingungen behandelt, gaben keine neuen Kombinationen.

Die Umlagerungsrichtung ist bei den unsymmetrischen Imidosulfiden nicht von vornherein klar. Die Versuche (Tab. 2) zeigen, welcher Weg tatsächlich bevorzugt wird:



Bei dem Typus  $\text{R}-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{S}-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$  wurde bisher keine Umlagerung festgestellt,

sondern nur Spaltung in Nitril und Thioharnstoff (bzw. beim Bis-amidino-sulfid ein Stehenbleiben auf dieser Stufe). Wir sehen hier eine Parallele zu dem Verhalten

gewisser Acyl-isothioamide  $\text{R}-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{S}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}'$ , die ebenfalls nur Eliminierung zeigen,

wenn der Substituent  $\text{R}'$  die Carbonylaktivität herabsetzt.

Es ist bemerkenswert, daß im System Thioacetamid + Benzoylcyanamid dieser Vorgang auch ohne Säure in guter Ausbeute erfolgte. Ähnliches hatte P. CHABRIER<sup>7)</sup> beim Cyanamid selbst beobachtet. Thioacet- und -benzamid wirkten hier (wie auch bei c) und d), Tab. 3) lediglich als Schwefelwasserstoffdonatoren; eine Tatsache, die auch verschiedene Ansätze und das Reaktionsschema von ISHIKAWA<sup>4,6)</sup> erkennen lassen, und die neuerdings von E. C. TAYLOR und J. A. ZOLTIEWICZ<sup>11)</sup> zu einer präparativen allgemeinen Darstellungsmethode für Thioamide ausgebaut worden ist.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir verbindlich für großzügige Unterstützung.

8) J. GOERDELER und H. HORSTMANN, Chem. Ber. 93, 663, 671 [1960].

9) A. E. DIXON und J. TAYLOR, J. chem. Soc. [London] 117, 720 [1920].

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

11) J. Amer. chem. Soc. 82, 2656 [1960].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>12)</sup>

## 1. Reaktionen zwischen Nitrilen und ihren zugehörigen Thioamiden

a) *Thiobenzoyl-benzamidin-hydrochlorid*: In die Lösung von 10 mMol (1.37 g) *Thiobenzamid* in 10 ccm *Benzonitril* wurden 80 mMol (2.9 g) trockner Chlorwasserstoff geleitet. Die gelbe Mischung blieb in verschlossenem Gefäß 25–30 Stdn. stehen, wobei sie bald orange und schließlich rot wurde. Nach Zugabe von 50 ccm absol. Äther fiel zunächst ein öartiger Niederschlag, der nach Abdekantieren, erneutem Ätherzusatz (50 ccm) und Reiben bald kristallisierte. Er wurde mehrfach mit je 10 ccm kaltem, trockenem Aceton und mit 20 ccm Äther gewaschen und auf Ton im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet.

b) *Thioacetyl-acetamidin-hydrochlorid*

α) *In Acetonitril*: In die Lösung von 10 mMol (0.75 g) *Thioacetamid* in 10 ccm *Acetonitril* leitete man unter Kühlung 11 mMol (0.40 g) trocknen Chlorwasserstoff ein und bewahrte im verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur auf. Nach ca. 2 Stdn. kristallisierten nach mehrfachem Schütteln Nadeln aus. Nach weiteren 2 Stdn. trennte man sie ab und fällte aus der Mutterlauge mit 50 ccm Äther einen Rest des gleichen Produktes. Die vereinigten Kristalle wurden gut mit trockenem Aceton gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

β) *In Äther*: In das Gemisch von 50 mMol (3.75 g) *Thioacetamid*, 100 mMol (4.1 g) *Acetonitril* und 100 ccm absol. Äther leitete man unter Kühlung 50 mMol (1.8 g) trocknen Chlorwasserstoff ein und erhitze anschließend 1/2 Stde. unter Rückfluß. Der ungelöste gelbe Bodensatz wurde nach etwa 15 Min. dickflüssig, nach weiteren 10–20 Min. wieder kristallin. Er wurde je 2–3mal mit trockenem Äther, Methylenchlorid und Aceton gewaschen und auf Ton im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausb. 5.8 g (76% d. Th.).

Analog 1. b) α) wurden in Ansätzen von je 10 mMol Thioamid in 10 ccm Nitril die übrigen in Tab. 4 zusammengestellten Thioacyl-amidine als Hydrochloride erhalten.

Tab. 4. Thioacyl-amidin-hydrochloride

$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{C}-\text{R} \\ | \quad \quad \quad || \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{S} \end{array} \cdot \text{HCl}$$

R	Mol <sup>13)</sup> HCl	Reakt.- Zeit (Stdn.)	Ausb. %	Charakteristik	Analyse
CH <sub>3</sub>	1.1	4	95	Zitronengelbe feine Blättchen, Schmp. 170° (Zers.)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S · HCl (152.7) Ber. N 18.39 S 21.01 Gef. N 18.40 S 21.04
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.6	6	93	Tiefgelbe Rhomben <sup>14)</sup> , Schmp. 82° (Zers.)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S · HCl (180.7) Ber. N 15.51 S 17.75 Gef. N 15.65 S 17.41
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	1.8	20	90	Gelbe Kriställchen, Schmp. 134° (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S · HCl (304.8) Ber. N 9.19 S 10.52 Gef. N 9.26 S 10.49
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8	25 bis 30	87	Rotorange Blättchen <sup>2)</sup> , Schmp. 121° (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S · HCl (276.8) Ber. N 10.12 S 11.58 Gef. N 10.24 S 11.23

<sup>12)</sup> Die Schmelzpunkte wurden unter dem Mikroskop bestimmt, Zersetzungspunkte auf der Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen.

<sup>13)</sup> Bezogen auf 1 Mol Thioamid.

<sup>14)</sup> Die Isolierung erforderte längeres Reiben und Umkristallisieren aus Aceton.

### 2. Reaktionen zwischen aromatischen Thioamiden und aliphatischen Nitrilen

**Thiobenzoyl-acetamidin-hydrochlorid:** In die Lösung von 25 mMol (3.4 g) *Thiobenzamid* in 30 ccm *Acetonitril* wurden unter Kühlung 25 mMol (0.90 g) trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Aus der bald rotorange werdenden Lösung wurde nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur mit ca. 100 ccm trockenem Äther ein braunrotes Öl gefällt und mit weiterem Äther gewaschen. Durch Anrühren mit 5 ccm Aceton schied sich langsam ein tieforange-farbenes, an der Luft zerfließendes Pulver ab, das erst nach mehrfachem Waschen mit wenig kaltem Aceton und Trocknen im Vakuumexsikkator über KOH so rein erhalten wurde, daß es auch bei offener Lagerung mehrere Stunden stabil blieb. Zur Analyse wurde ein kleiner Teil mit kalter Hydrogencarbonatlösung über die ätherlösliche freie Base gereinigt.

Bei einem gleichen Ansatz wie oben, aber mit überschüssigem Chlorwasserstoff, sank die Ausbeute, und es wurde als Nebenprodukt Thioacetyl-acetamidin·HCl gefunden. Das Gemisch wurde als freie Base auf eine äthergesättigte Kieselgel-Säule gebracht und durch Eluierung mit Methylenechlorid getrennt. Thioacetyl-acetamidin wanderte sehr viel langsamer. Aus dem Eluat wurde das Hydrochlorid gefällt. Ausb. 0.31 g (8% d. Th.).

Analog wurden in Ansätzen von je 25 mMol aromatischem Thioamid die übrigen in der Tab. 5 wiedergegebenen Verbindungen erhalten.

Ein kristallines Nebenprodukt, Thiobenzoyl-benzamidin·HCl, fiel auch bei der Reaktion von Thiobenzamid mit Benzylcyanid an, wenn ein Überschuß an HCl zur Anwendung kam. Es wurde analog wie voranstehend säulenchromatographisch an Kieselgel abgetrennt. Die Trennung war jedoch unvollständig und mußte zweimal wiederholt werden. Daher wurde nur die relative Ausbeute bestimmt und mit Hilfe der Gesamtmenge der Mischung auf die absolute Ausbeute umgerechnet unter der Annahme, daß die Verluste bei der Reinigung prozentual gleich sind.

Tab. 5. Thioacyl-amidin-hydrochloride, 
$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{C}-\text{R}' \\ | \quad \quad \quad || \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{S} \end{array} \cdot \text{HCl}$$

R	R'	Mol <sup>13)</sup> HCl	Ausb. %	Charakteristik	Analyse
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.0	68	Orangegelbe Kristalle, Schmp. 98° (Zers.)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S·HCl (214.7) Ber. N 13.05 S 14.93 Gef. N 12.98 S 14.79
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.1	46	Orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 142° (Zers.)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S·HCl (228.7) Ber. N 12.27 S 14.02 Gef. N 12.37 S 13.72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.0	55	Orangefarbene Rhomben, Schmp. 119°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S·HCl (290.8) Ber. N 9.64 S 11.03 Gef. N 9.99 S 10.95
CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	1.0	70	Rosarotes Kristallpulver, Schmp. 174° (Zers.)	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S·HCl (259.7) Ber. N 16.18 S 12.35 Gef. N 16.12 S 12.35

### 3. Reaktionen zwischen Thioamiden und Benzonitril

Je 25 mMol Thioacetamid, Thiopropionamid und Phenylthioacetamid wurden wie bei 2., jedoch mit 3 Äquivv. HCl, in je 25 ccm Benzonitril umgesetzt. Die Isolierung der Reaktionsprodukte lieferte in allen Fällen ausschließlich Thiobenzoyl-benzamidin·HCl. Die Ausbeuten sind Tab. 2 zu entnehmen.

25 mMol (4.5 g) *p*-Nitro-thiobenzamid, mit 25 ccm Benzonnitril umgesetzt, lieferten eine blaurote Lösung, aus der mit 2mal 100 ccm Äther ein braunes Kristallpulver gefällt und durch Waschen mit Aceton mäßig beständig erhalten wurde. Ausb. 4.6 g (58% d. Th.).



Die Konstitution wurde nicht näher untersucht. Mit Hydrogencarbonatlösung ließ sich ein zähes rotes Öl isolieren.

Da für das angenommene imidoacylierte *p*-Nitro-thiobenzamid ein niedriger Schmelzpunkt nicht zu erwarten ist, wird vermutet, daß ein Gemisch der beiden möglichen Thioacyl-amidine vorliegt.

#### 4. Untersuchungen zum Reaktionsverlauf

a) *Abhängigkeit der Ausbeute vom Chlorwasserstoff-Gehalt*: 1 mMol des Thioamids (bei Thioacet- und Thiopropionamid 10 mMol) in 1 ccm (bzw. 10 ccm) des entsprechenden Nitrils wurden mit wechselnden Mengen HCl versetzt, 72 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen und dann wie bei 1. a) bzw. 1. b) aufgearbeitet. Ergebnisse s. Tab. 1.

b) *Abhängigkeit der Ausbeute von der Reaktionszeit*: 10 mMol Thiobenzamid (1.37 g) bzw. Thioacetamid (0.75 g) wurden in je 10 ccm des entsprechenden Nitrils in mehreren Ansätzen mit steigenden Mengen HCl versetzt und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 1, 2, 4, 8, 24 und 30 Stdn. Reaktionszeit wurde jeweils eine Probe von 1.50 ccm entnommen und nach 1. a) bzw. 1. b) aufgearbeitet. Die Ausbeute der aliquoten Teile wurde nach Korrektur der durch die Säurezugabe bedingten Volumendehnung der Lösung, die bei höheren HCl-Gehalten bis 10% betragen kann, auf die Gesamtausbeute umgerechnet. Ergebnisse s. Abbild.

Einige Versuche, den Reaktionsverlauf UV-spektroskopisch in der Mischung zu verfolgen, lieferten wegen störender Absorption der Reaktionspartner keine eindeutigen Ergebnisse und wurden daher aufgegeben.

c) *Zur Reaktionshemmung durch Chlorwasserstoff*: In 3 Ansätze von jeweils 0.75 g (10 mMol) Thioacetamid in 10 ccm Acetonitril wurde je 0.90 g (25 mMol) trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 3 Stdn. Reaktionszeit wurde Ansatz 1. nach Vorschrift 1. a) aufgearbeitet und Ansatz 2. mit 1.2 ccm (15 mMol) Pyridin weitgehend neutralisiert. Nach weiteren 2 Stdn. wurden die Ansätze 2. und 3. ebenfalls aufgearbeitet, wobei ein ausgiebiges Waschen mit Aceton nötig war.

*Ausbeuten*: 1. 0.47 g (31% d. Th.); 2. 1.20 g (79% d. Th.); 3. 0.61 g (40% d. Th.).

Die Reaktion läuft also nach Entfernen der überschüssigen Säure viel schneller weiter.

d) *Prüfung auf Disproportionierung von Thioacyl-amidin-hydrochloriden*: Es wurden folgende Mischungen bei Raumtemperatur 8 Tage verschlossen aufbewahrt:

0.15 g (1 mMol)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CS}-\text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$	in 5 ccm $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$
0.15 g (1 mMol)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CS}-\text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$	in 5 ccm $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ + 0.10 g (ca. 3 mMol) HCl
0.28 g (1 mMol)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$	in 5 ccm $\text{CH}_3\text{CN}$
0.28 g (1 mMol)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$	in 5 ccm $\text{CH}_3\text{CN}$ + 0.07 g (ca. 2 mMol) HCl
0.21 g (1 mMol)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$	in 5 ccm $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$
0.21 g (1 mMol)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$	in 5 ccm $\text{CH}_3\text{CN}$
ferner		
0.24 g (1 mMol)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_5$	in 5 ccm $\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>15)</sup>
	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{CS}-\text{CH}_3$ <sup>16)</sup>	in 5 ccm $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ und Äther <sup>15)</sup>

<sup>15)</sup> Nach 4 Tagen wurden 0.07 g (2 mMol) HCl eingeleitet.

<sup>16)</sup> Im Ätherextrakt einer eiskalten wäßrigen Lösung von 0.3 g (2 mMol) I, R =  $\text{CH}_3$ , + Natriumhydrogencarbonat.

Aus allen Ansätzen, mit Ausnahme des letzten, wurde das eingesetzte Thioacyl-amidinhydrochlorid nach der üblichen Isolierungsmethode 1.a) bzw. 1.b) unverändert zurückgewonnen. Beim letzten Umsatz wurde eine nicht näher bestimmte Menge  $C_6H_5-C(NH_2)=N-CS-C_6H_5 \cdot HCl$  gefunden, das vermutlich durch Spaltung der eingesetzten freien Base zu Thioacetamid und anschließender Imidoacylierung entstanden war.

#### 5. Weitere Umsetzungen

a) *Bromcyan + Thioacetamid*: 20 mMol (2.1 g) Bromcyan in 10 ccm Äther ließ man bei  $-10^\circ$  unter Rühren in eine Lösung von 20 mMol (1.5 g) Thioacetamid in 50 ccm Äther tropfen. Die sofort einsetzende Reaktion lieferte eine klebrige, weißgelbliche Substanz, die zum großen Teil bald wieder in Lösung ging. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde aus der gelben Ätherlösung durch Ausschütteln einer kleinen Probe mit wäßrigem  $FeCl_3$  HSCN nachgewiesen. Mit  $AgNO_3$  konnte neben  $AgBr$  auch  $NH_3$ -lösliches  $AgSCN$  gefunden werden. Ein aliquoter Teil ( $\frac{1}{20}$ ) der Ätherlösung wurde mit Wasser extrahiert und nach MOHR titriert. Auf diesem Wege ergab sich ein Gesamtgehalt an  $Br + SCN$  von 24 mMol, entsprechend einem Umsatz von 60% d. Th.

Nach Abtrennen von  $NaBr$  und  $NaSCN$  durch Fällen mit methanol.  $NaOCH_3$  wurden in der Lösung beträchtliche Mengen  $CH_3CN$  gefunden.

b) *Benzoylcyanamid + Thioacetamid*: 100 mMol (14.6 g) Benzoylcyanamid und 100 mMol (7.5 g) Thioacetamid in 150 ccm Äther wurden mit 100 mMol (3.6 g)  $HCl$  versetzt und unter zeitweiligem Rühren 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der klumpige Festkörper wurde mehrfach mit je 70 ccm heißem Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels aus dem Extrakt wurde Benzoylthioharnstoff gefunden und chromatographisch an  $Al_2O_3$  (Woelm I, neutral) gereinigt. Ausb. 9.1 g (51% d. Th.), Schmp.  $173^\circ$ .

Das gleiche Produkt konnte in 42-proz. Ausbeute erhalten werden, wenn anstelle von 1 Äquiv.  $HCl$  eine Spatelspitze  $AlCl_3$  zum Ansatz gegeben wurde, und mit 80% Ausbeute, wenn die Mischung ohne jeden Zusatz bei Normaltemperatur 5 Tage aufbewahrt wurde.

c) *Cyanamid + Thioacetamid*: 200 mMol (8.0 g) Cyanamid und 100 mMol (7.5 g) Thioacetamid in 50 ccm absol. Äther wurden nach Zugabe von rund 100 mMol (3.5 g) trockenem Chlorwasserstoff  $3\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die fast weißen Kristalle wurden abgetrennt, mehrmals mit Äther, Methylenchlorid und Aceton gewaschen und im Vakuumexsikator über  $P_2O_5$  getrocknet. Sie wurden als das bereits bekannte und ähnlich hergestellte Dihydrochlorid des Bis-amidino-sulfids<sup>7)</sup> identifiziert.

d) *Cyanamid + Thiobenzamid*: Bei einem Ansatz von 50 mMol (2.0 g) Cyanamid, 25 mMol (3.4 g) Thiobenzamid und ca. 39 mMol (1.1 g)  $HCl$  wurde in 38-proz. Ausbeute die gleiche Verbindung wie bei c) erhalten.

---