

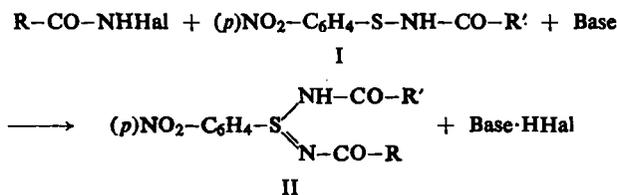
JOACHIM GOERDELER und WILHELM ROOSE¹⁾Über Sulbinsäureamide, IV²⁾**Iminierung von *N*-Sulfonyl-carbonsäureamiden und -carbamid-Derivaten mit *N*-Halogencarbonsäureamiden**

Aus dem Institut für Organische und Biochemie der Universität Bonn

(Eingegangen am 25. Juli 1961)

N-Sulfonyl-carbonsäureamide und -carbamide werden mittels *N*-Halogencarbonsäureamiden zu Verbindungen des vierwertigen Schwefels iminiert, die durch ihre Stabilität, besonders gegen Oxydationsmittel, auffallen.

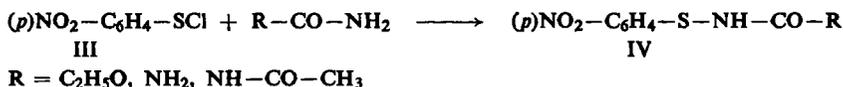
N-Brom-benzamidin iminiert den Schwefel in Sulfonylamidinen³⁾ und Sulfonyl-carbonsäureamiden²⁾ zur vierwertigen Stufe. Statt der genannten Bromverbindung lassen sich mit gleichem Effekt *N*-Halogencarbonsäureamide heranziehen, wie an einem Beispiel in der vorhergegangenen Mitteilung²⁾ bereits gezeigt. Im folgenden wird die Reaktion der *N*-Halogencarbonsäureamide mit *p*-Nitrobenzolsulfonyl-carbonsäureamiden (I) behandelt. Sie läuft nach folgendem Schema ab:



In die Untersuchung wurden auch einige sulfonylierte Derivate der Harnstoffreihe einbezogen, über die zuerst kurz berichtet werden soll.

1. *N-p*-NITROBENZOLSULFENYL-CARBAMID-DERIVATE

Nach der bei den einfachen Carbonsäureamiden bewährten Methode²⁾ — Umsetzung in Dimethylformamid mit stöchiometrischer Menge Pyridin oder Kollidin bei Raumtemperatur — wurde die Synthese wie folgt vorgenommen:



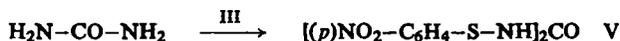
Bei IV, R = NH₂ war zur Erlangung einer guten Ausbeute ein Harnstoffüberschuß notwendig.

1) Auszug aus der Dissertat. Univ. Bonn 1960.

2) III. Mitteil.: J. GOERDELER und K. DOERK, Chem. Ber. 95, 389 [1962], vorstehend.

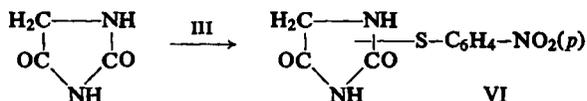
3) J. GOERDELER und B. WEDEKIND, Chem. Ber. 95, 147 [1962].

Harnstoff ließ sich wahlweise auch bis-sulfenylieren, am besten mit etwa 3 Moll. Sulfenylchlorid:



In ähnlicher Weise (Erhitzen in Pyridin) hatte schon früher F. KURZER⁴⁾ Mono- und Bis-*o*-nitrobenzolsulfenyl-harnstoff gewonnen. Weder er noch wir erhielten einen Tris-sulfenylharnstoff. Die angegebene symmetrische Struktur von V geht aus dem IR-Spektrum hervor (nur eine NH-Valenzschwingungsbande).

Ebenso glatt ging Hydantoin die Reaktion ein:



Der Substitutionsort wurde nicht bestimmt. Ein Bis-sulfenyl-hydantoin ließ sich auch mit überschüssigem Sulfenylchlorid nicht erhalten.

Die kristallinen, farblosen Verbindungen IV ähneln naturgemäß weitgehend den früher²⁾ beschriebenen einfachen Sulfenylcarbonsäureamiden. Auch sie geben alkalisch, z. B. mit Ammoniak in Äthanol/Dimethylformamid, Farbumschläge nach Orange bis Rot (VI nur nach Gelb).

2. HERSTELLUNG DER SULFINSSÄUREAMIDINE

Die Iminierung der Sulfenylcarbonsäureamide läßt sich an der Kristallisation des Rohprodukts erkennen, die nach einigen Minuten beginnt. Ihr ist vorgelagert eine Farbaufhellung (Verschwinden der Eigenfarbe des Sulfenylcarbonamidsalzes). Die durchschnittlichen Ausbeuten betragen 65—75%; sie werden durch einen Überschuß an *N*-Chlorverbindung nicht erhöht.

Die Reaktion erfordert die Anwesenheit einer starken Base (Triäthylamin oder Natriummethylat); mit Pyridin oder Dimethylanilin trat die Umsetzung nicht ein, ebensowenig ein Farbumschlag. Wir vermuten infolgedessen, daß die Salze von I reagieren (was nicht ausschließt, daß auch die *N*-Halogenamide im Reaktionsmedium z. T. dissoziiert vorliegen).

Verbindungen II mit verschiedenem R können im allgemeinen (vgl. aber unten) auf den beiden inversen Wegen erhalten werden:



Die Ausbeuten sind ähnlich (s. Tab.), so daß die Wahl mehr von der Herstellung der Komponenten, insbesondere des *N*-Halogenamids als dem labileren Partner, abhängt.

Statt der Chlorverbindungen können die Bromamide benutzt werden. Wegen der höheren Stabilität werden meist die ersteren vorzuziehen sein.

Die Herstellung eines Bis-sulfinssäureamidins, ausgehend von V, ist uns nicht gelungen.

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1953, 3360.

Die Art des Lösungsmittels ist für die Reaktion von erheblicher Bedeutung. In Aceton z. B. versagte sie in mehreren Fällen. Es wurden dann die Sulfonylamide zurückerhalten, während die Chloramide auf einem unbekanntem Weg zu den Amidinen reduziert worden waren. Methylenchlorid, Chloroform oder Methanol sind im allgemeinen geeignetere Medien. Aber auch hier können unerwartete Ergebnisse, z. B. anomale Sulfinsäureamidine, auftreten. Eine Zusammenstellung derartiger Beobachtungen gibt Tab. 1.

Tab. 1. Anomale Umsetzungen (Mol.-Verhältnis 1:1, in Methylenchlorid/Methanol, Ar = (p)NO₂-C₆H₄-)

Nr.	N-Sulfonyl-carbonsäureamid	N-Chlor-carbonsäureamid	Erhaltenes Sulfinsäureamidin II	Ausb. %
1	ArS-N(CH ₃)·CO·C ₆ H ₅	CH ₃ ·CO·NHCl	R = R' = CH ₃	69
2	ArS-N(CH ₃)·CO·C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ·CO·NHCl	R = R' = C ₆ H ₅	72
3	ArS-N(C ₂ H ₅)·CO·C ₆ H ₅	CH ₃ ·CO·NHCl	R = R' = CH ₃	65
4	ArS-NH·CO·C ₆ H ₅ *)	CH ₃ ·CO·NHCl	R = R' = CH ₃	24
5	ArS-NH·CO·CH ₂ ·C ₆ H ₅ *)	C ₆ H ₅ ·CO·NHCl	R = R' = C ₆ H ₅	50
6	ArS-Hydantoin	CH ₃ ·CO·NHCl	R = R' = CH ₃	65
7	ArS-NH·CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃ ·CO·NHCl	R = R' = CH ₃	75
8	ArS-NH·CO·CH ₃	C ₆ H ₅ ·CO·N(C ₂ H ₅)Cl	R = R' = CH ₃	51
9	ArS-NH·CO·CH ₃	N-Chlor-succinimid	R = R' = CH ₃	47
10	ArS-NH·CO·CH ₃	N-Chlor-phthalimid	R = R' = CH ₃	58
11	ArS-NH·CO·CH ₃	1-Chlor-5,5-dimethyl-hydantoin	R = R' = CH ₃	56

*) In Aceton; in Methylenchlorid/Methanol normales Ergebnis.

Diese Erfahrungen möchten wir wie folgt zusammenfassen, ohne gegenwärtig eine vollständige Deutung zu versuchen:

a) Das Material zeigt klar, daß Spaltungen zwischen Schwefel und Stickstoff stattfinden müssen (es handelt sich also nicht um Acylwanderungen).

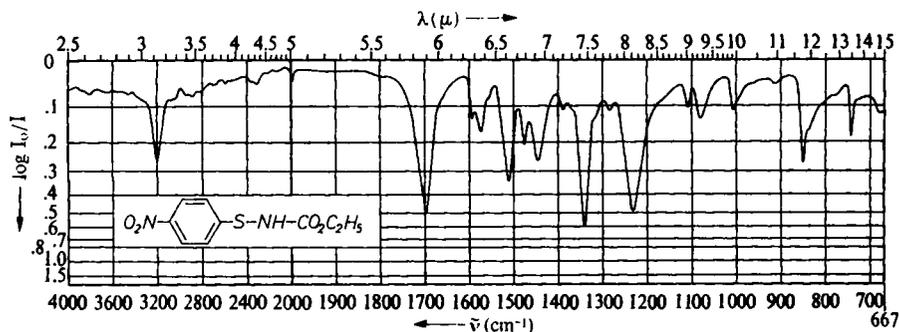
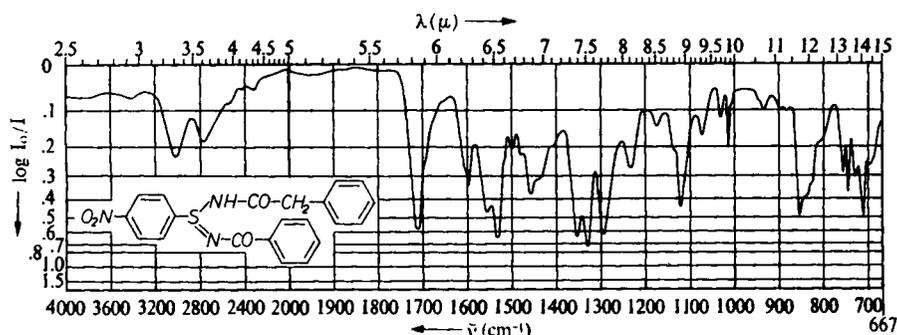
b) Die anomalen Substituenten am Schwefel können sowohl von der Sulfonyl- wie von der Halogen-Komponente stammen.

c) Das Ausbleiben eines erwarteten Sulfinsäureamidins braucht nicht mit seiner allgemeinen Instabilität zusammenzuhängen, da es bei anderem Lösungsmittel (Nr. 4 und 5) oder anderer Versuchsanordnung (vgl. Nr. 6 mit Nr. 15 Tab. 3) erhalten werden kann.

3. EIGENSCHAFTEN DER SULFINSÄUREAMIDINE

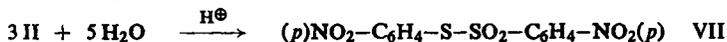
Die Sulfinsäureamidine sind farblose, kristalline Verbindungen von unbegrenzter Haltbarkeit; sie schmelzen ziemlich hoch und nur unter Zersetzung. Im UV-Bereich treten zwei charakteristische Absorptionsbereiche ähnlicher Extinktion bei 210–216 und 248–256 m μ auf.

Im IR-Spektrum der festen Verbindungen fallen zwei Banden bei ca. 3000 und ca. 2800/cm auf, die die Sulfonylcarbonsäureamide nicht oder viel schwächer aufweisen.

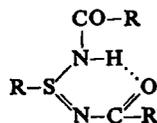
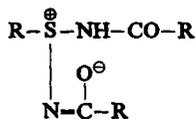
Abbild. 1. IR-Spektrum von IV, R = C₂H₅OAbbild. 2. IR-Spektrum von II, R = C₆H₅, R' = C₆H₅·CH₂

Wir vermuten eine intramolekulare H-Brücke nebenstehender Art. Eine besondere –S=N-Bande konnten wir nicht einwandfrei herausfinden; die in allen Spektren auftretende Absorption bei 990–1015/cm wurde auch bei den Sulfinylcarbonsäureamiden beobachtet.

In starken Säuren oder in verdünntem Alkali sind die Verbindungen löslich und durch Neutralisieren mindestens teilweise regenerierbar. Bei längerer Einwirkung von wäßriger oder methanolischer rauchender Salzsäure tritt Spaltung ein, kenntlich an dem Ausfallen des Thiosulfonsäureesters VII. Bei Ansätzen mit verschiedenen II wurden davon 84–98% d. Th. erhalten, wenn folgende Reaktionsgleichung zugrunde gelegt wird:

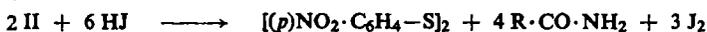


Auftreten von Thiosulfonsäureestern wird auch bei der Disproportionierung von Sulfinssäure beschrieben⁵⁾. — Bemerkenswert ist die hohe Stabilität der Sulfinamide gegen Oxydationsmittel (weder mit alkalischem Permanganat noch mit Perhydrol in Eisessig konnten wir eine Reaktion feststellen). Diese Resistenz spricht gegen eine tautomere Form mit S–H-Gruppe, sie deutet dagegen auf Anteile sulfoniumartiger Grenzstrukturen.



⁵⁾ C. PAULY und R. ORTO, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 2181 [1877].

Leicht gelingt die Reduktion, z. B.



Wie in früheren Fällen²⁾ gründet sich hierauf eine einfache Bestimmungsmethode.

Der RESEARCH CORPORATION, New York, sagen wir unseren verbindlichen Dank für ein gewährtes Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁶⁾

a) *N-p-Nitrobenzolsulfonyl-carbonsäureamide*: 50 mMol über P₂O₅ getrocknetes *Carbonsäureamid* wurden in 35 ccm über Drierite absolut gemachtem Dimethylformamid gelöst und mit 50 mMol über Bariumoxyd getrocknetem Kollidin (6.059 g, 6.60 ccm) versetzt. Unter kräftigem Rühren fügte man tropfenweise⁷⁾ eine Lösung von 50 mMol *p-Nitrobenzolsulfonylchlorid* (9.48 g) in 25 ccm wasserfreiem Dimethylformamid hinzu, wobei sich das Reaktionsgemisch leicht erwärmte. Nach der Zugabe des Sulfonylchlorids wurde noch 1 Stde. mechanisch gerührt. Die Lösung wurde anschließend unter Rühren in 400 ccm Wasser gegossen. Das Rohprodukt kristallisierte hierbei mit schwach gelblicher Farbe aus. In einigen Fällen bildete sich zuerst ein Öl, das durch Reiben mit einem Glasstab schnell zur Kristallisation gebracht werden konnte. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und zur Entfernung des Kollidins gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Anschließend wurde die i. Vak. über P₂O₅ getrocknete Substanz umkristallisiert.

Die Verbindungen sind leicht löslich in Dimethylformamid; mäßig löslich in Aceton, Acetonitril, Essigester, Chloroform, Methylenchlorid und Methanol; schwer löslich in Benzol, Äther und Petroläther.

b) *N.N'-Diacyl-p-nitrobenzolsulfinsäureamidine (II)*: 2.5 mMol *N-p-Nitrobenzolsulfonyl-carbonsäureamid* wurden in 30 ccm Methylenchlorid/Methanol (2:1) gelöst⁸⁾. Nach Zugabe von 2.5 mMol Triäthylamin (0.25 g, 0.35 ccm) oder Natriummethylat (0.14 g) in 10 ccm absol. Methanol wurde zu der tiefgelb bis rot gefärbten Lösung 2.5 mMol feinpulverisiertes *N-Chlor-carbonsäureamid*⁹⁾ unter Umschütteln hinzugefügt. Die Reaktion setzte momentan ein und konnte durch die zunehmende Entfärbung der Lösung beobachtet werden. Nach 10–15 Min. kristallisierte das *Sulfinsäureamidin* in voluminöser, watteartiger Form aus. Nach dem Absaugen des Reaktionsproduktes wurde die Mutterlauge i. Vak. bei Raumtemperatur eingengt und so der Rest des Sulfinamidins isoliert. Umkristallisiert wurde aus Nitromethan.

Auch bei den in Tab. 1 aufgeführten anomalen Umsetzungen wurde entsprechend dieser allgemeinen Vorschrift gearbeitet.

Die Verbindungen in Tab. 3 wurden z. T. auf den beiden möglichen inversen Wegen (a und b) dargestellt.

Die *N.N'-Diacyl-p-nitrobenzolsulfinsäureamidine* sind leicht löslich in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd; schwer in Nitromethan, Acetonitril, Benzol, Essigester, Aceton, Methanol und Methylenchlorid; unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

c) *Hydrolytische Spaltung der Sulfinsäureamidine II*: 5 mMol Sulfinsäureamidin wurden in 20 ccm rauchender Salzsäure gelöst. Nach 24 Stdn. war der fast farblose feinkristalline

⁶⁾ Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop bestimmt, die Angaben beziehen sich auf den Beginn der Zersetzung (Temperaturanstieg 1°/Min.).

⁷⁾ Bei einer schnelleren Zugabe der Sulfonylchlorid-Lösung entstand teilweise *p,p'*-Dinitrodiphenyldisulfid. Im Falle einer rötlichen Verfärbung der Lösung wurde die Zugabe von Sulfonylchlorid bis zum Eintritt der Aufhellung unterbrochen.

⁸⁾ wenn notwendig bei 40°.

⁹⁾ Nach Literaturvorschriften hergestellt.

Tab. 2. *N-p*-Nitrobenzolsulfinyl-carbonsäureamide, (*p*)NO₂-C₆H₄-S-R (IV)

R	Ausb. %	Charakteristik Schmp.	UV-Absorption λ_{\max}	log ϵ	Analysen N S	Mol.-Gew. **)
-NH·CO ₂ C ₂ H ₅ †)	94	farbl. derbe Nadeln (Benzol) 105-107° (Zers.)			Ber. 11.57 13.24 Gef. 11.30 13.34	239 (Benzol)
-NH·CONH ₂	86	farbl. Nadeln (Nitromethan) 194-196° (Zers.)	320, 208 m μ (Methanol)	4.04, 4.00	Ber. 19.70 15.04 Gef. 19.97 15.01	221 (Aceton)
(-NH) ₂ CO †)	82	lange farbl. Nadeln oder Fasern (Aceton) 217-219° (Zers.)			Ber. 15.29 17.50 Gef. 15.34 17.43	371 (Aceton)
-NH·CO·NH·CO·CH ₃	76	hellgelbe Stäbchen (Benzol) 212-215° (Zers.)			Ber. 16.46 12.56 Gef. 16.44 12.56	250 (Benzol)
Hydantoyl	74	farbl. Prismen (Nitromethan) 169-172° (Zers.)	316, 210 m μ (Methanol)	3.90, 3.96	Ber. 16.59 12.66 Gef. 16.47 12.55	255 (Essigester)

*) Aus 50 mMol Sulfinylchlorid und 75 mMol Urethan.

**) Ebullioskopisch.

†) Aus 150 mMol Sulfinylchlorid und 50 mMol Harnstoff.

Tab. 3. Sulfinsäureamide (Ar = (p)NO₂-C₆H₄-)

Nr.	Verbindung	Meth. ^{a)}	Ausb. %	Aussehen Schmp. (Zers.)	UV-Absorption λ_{max}	log ϵ	Analysen	C	H	N	S	Mol.-Gew. ^{t)}	
1	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	a = b	72	lange Fasern 133–138°			C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₄ S (421.5)	Ber. Gef.		9.96 9.77	7.61 7.99		
2	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	a b	80 69	Fasern oder Nadeln 122–126°			C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₄ S (407.5)	Ber. Gef.		10.31 10.42	7.87 8.15		
3	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	a = b	71	watteartig verfilzte Nadeln 160–165° ca. 242° **)	236, 212 m μ (Methanol)	4.85, 4.9	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₄ S (393.4)	Ber. Gef.	61.00 61.15	3.82 3.92	10.68 10.68	8.15 8.20	406 (Essigester)
4	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	a b	67 77	dünne lange Nadeln 127–130°			C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₄ S (345.4)	Ber. Gef.		12.16 12.46	9.28 9.23	350 (Essigester)	
5	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	a b	66 67	verfilzte Nadeln 123–125°			C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₄ S (331.4)	Ber. Gef.		12.68 12.80	9.68 9.52	324 (Aceton)	
6	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	a b	67 80	watteartig verfilzte Nadeln 120–123°			C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₄ S (345.4)	Ber. Gef.		12.16 12.19	9.28 9.20		
7	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	b	73	verfilzte Nadeln 111–116°			C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₄ S (359.4)	Ber. Gef.		11.69 11.67	8.92 9.08		

8	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	a-b	82	kleine verfilzte Nadeln 125–130° ca. 232° ^{*)}		$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (269.3)	Ber. Gef.	15.60 11.91 15.49 11.97	272 (Essigester)
9	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	a b	64 74	kleine Stäbchen 156–160°		$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (368.4)	Ber. Gef.	14.43 8.26 14.27 8.26	
10	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	a b	63 70	lange Fasern oder Nadeln 145–147°		$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (374.4)	Ber. Gef.	51.34 3.77 14.97 8.57 51.78 3.83 14.37 8.50	
11	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	a b	68 71	derbe kleine Nadeln 123–126°		$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (312.3)	Ber. Gef.	17.94 10.27 17.84 10.44	298 (Essigester)
12	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	a-b	67	krist. Pulver 183–186°		$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$ (355.3)	Ber. Gef.	19.71 9.03 20.02 9.05	
13	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$	b	64	feine Nadeln 157–161°	254, 216 m μ (Methanol)	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (332.3)	Ber. Gef.	50.60 3.64 16.86 9.65 50.17 3.61 16.90 9.77	314 (Essigester)
14	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{hydantoyl} \end{array}$	a	76	derbe kleine Stäbchen 160–162°	248, 210 m μ (Methanol)	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (372.3)	Ber. Gef.	15.05 8.61 15.08 8.75	
15	$\text{ArS} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{hydantoyl} \end{array}$	a	72	derbe kleine Stäbchen 144–147°		$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (310.3)	Ber. Gef.	42.57 3.26 18.05 10.34 43.09 3.30 18.00 10.54	324 (Essigester)

^{*)} a) Synthese aus dem N-Sulfonylcarbonilsäureamid, das dem oberen Zweig der in Spalte 2 wiedergegebenen Strukturformel entspricht. b) Synthese aus dem N-Sulfonylcarbonilsäureamid, das dem unteren Zweig der in Spalte 2 wiedergegebenen Strukturformel entspricht.

^{**)} Auf der Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen.

†) Ebnulloskopisch.

p-Nitrobenzol-thiosulfonsäure-*S-p*-nitrophenylester auskristallisiert (Schmp. 183° aus Benzol, mit authent. Präparat keine Depression).

Tab. 4. Spaltungsergebnisse

Sulfinsäure- amidin Nr. der Tab. 3	Einwaage (g)	Ausb. (g) an Thiosulfon- säureester	Ausb. % d. Th.
3	1.95	0.52	92
	1.95	0.55	97
5	1.64	0.47	84
	1.64	0.52	92
8	1.36	0.56	98
	1.36	0.51	89
15	1.55	0.54	95

d) *Jodometrische Bestimmung der Sulfinsäureamide II*: 20–40 mg Sulfinsäureamidin wurden in 10 ccm Dimethylformamid gelöst und mit 20 ccm Eisessig und 2 Tropfen rauchender Salzsäure versetzt. Dieser Lösung wurden 60–70 mg Kaliumjodid in wenig Wasser zugefügt. Nach kurzer Zeit zeigte die braunrote Färbung die Jodausscheidung an. Etwa nach 30–40 Min. wurde mit 0.1 *n* Natriumthiosulfat bis zur Farblosigkeit titriert. War nach etwa 10 Min. keine neue Färbung zu erkennen, galt die Titration als beendet. Bei der Auswertung wurde ein Blindwert berücksichtigt.

1 Mol Sulfinsäureamidin setzt 3 Grammatome Jod in Freiheit.

Tab. 5. Titrationsergebnisse

Sulfinsäure- amidin Nr. der Tab. 3	Einwaage (mg)	Verbrauch (ccm) 0.1 <i>n</i> Na ₂ S ₂ O ₃	Gefunden (mg)
3	32.6	2.55	33.4
	38.5	2.92	38.2
	40.9	3.15	41.3
5	40.0	3.59	39.6
	31.7	2.89	31.9
	33.8	3.14	34.6
8	36.1	3.97	35.6
	25.4	2.87	25.7
	30.2	3.30	29.6

Auf die Wiedergabe der Titrationsen bei den übrigen in Tab. 3 aufgeführten Sulfinsäureamidinen wird hier verzichtet; sie führten zu ganz entsprechenden Ergebnissen.