

Zur Erzielung guter Ausbeuten benutzt man zweckmäßig das bei der Herstellung von Dithiocarbonsäuren⁷⁾ angewendete Verfahren: Das Sulfonamid wird zunächst bei 20–40° nur mit der Hälfte der berechneten Mengen von CS₂ und MeOH umgesetzt und der Rest ebenfalls wieder in jeweils halbierten Portionen dem Reaktionsgemisch zugeführt. Das Alkali wird am einfachsten als konz. wäßrige Natron- oder Kalilauge eingebracht. Bei Verwendung von Natriumhydrid lagen die Ausbeuten wesentlich niedriger.

Es ist uns nicht gelungen, die Salze **1** in kristallisierter wasserfreier Form zu isolieren (s. jedoch l. c.¹⁶⁾). Die Herstellung der freien *N*-Sulfonyl-dithiocarbaminsäuren durch Ansäuern von **1** scheiterte; unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff bildeten sich die Sulfonamide fast quantitativ wieder zurück (einfache Dithiocarbaminsäuren⁸⁾ sind ebenfalls instabil und zerfallen in Amin und Schwefelkohlenstoff⁹⁾).

Wir haben deshalb die Salze **1** in Lösung direkt durch Alkylierung in *N*-Sulfonyl-dithiourethane (**2**) und *N*-Sulfonyl-iminodithiokohlensäureester (**3**) umgewandelt (vgl. Tabellen 1 und 2). Die Reaktion von **1** zu **3** verläuft in zwei Stufen, die sich in ihrer Wärmetönung unterscheiden. Es lassen sich deshalb auch verschieden substituierte Dithiokohlensäureester **3** herstellen.

Tab. 1. *N*-Sulfonyl-dithiourethane **2** $R-SO_2-NH-CS-SR'$

2	R	R'	% Ausb.
a	C ₆ H ₅	CH ₃	76
b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	79
c	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	69
d	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	CH ₃	71
e	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	66

Tab. 2. *N*-Sulfonyl-iminodithiokohlensäureester **3** $R-SO_2-N=C(SR')-SR''$

3	R	R'	R''	% Ausb.
a	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	68
b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	64
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	72
d	C ₆ H ₅	H ₂ C=CHCH ₂	H ₂ C=CHCH ₂	62
e	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	76
f	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	73
g	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	66
h	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	CH ₂ COCH ₃	CH ₂ COCH ₃	64
i	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	49
k	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	51
l	CH ₃	CH ₃	CH ₃	38
m	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	CH ₃	37
n	<i>p</i> -CH ₃ CONH-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	54
o	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	68
p	C ₆ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -		70
q	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	-CH ₂ -CH ₂ -		73
r	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	-CH ₂ -CH ₂ -		62

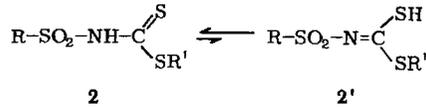
⁷⁾ R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2861 (1962).

⁸⁾ G. Gallas Novas und M. de la Morena Calvet, An. Real Soc. españ. Física Quím. **50** B, 741 (1954), C. A. **49**, 8106 (1955).

⁹⁾ l. c.³⁾, S. 824.

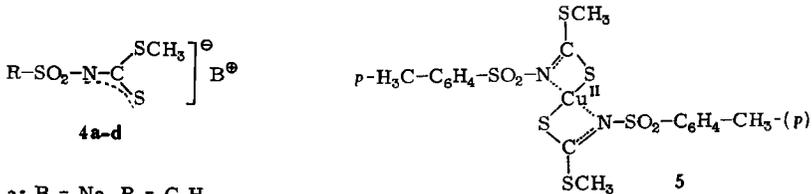
N*-Sulfonyl-dithiourethane 2*Eigenschaften und Salzbildung**

Für die blaßgelben *N*-Sulfonyl-dithiourethane ist neben **2** auch die tautomere Struktur **2'** in Betracht zu ziehen.



Die IR-Spektren (KBr) zeigen jeweils eine starke Bande bei 3180/cm, die der NH-Valenzschwingung zugeordnet werden muß. Die tautomere Form **2'** kann also im festen Zustand höchstens in untergeordneter Menge vorliegen.

Im Gegensatz zu **1** können die Salze **4** von **2** in wasserfreier Form isoliert werden. Mit Ausnahme des aus **2d** mit ammoniakalischer Kupfer(II)-sulfatlösung erhältlichen **4d** (violette Nadeln) sind diese Salze in Wasser gut, in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und

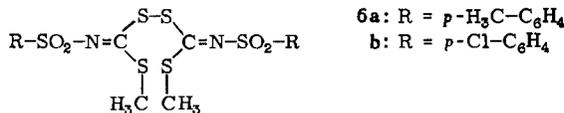


- a: B = Na, R = C₆H₅
 b: B = NH₄, R = *p*-H₃C-C₆H₄
 c: B = (CH₃)₂N-NH₃, R = C₆H₅
 d: B = Cu(NH₃)₄/2, R = *p*-H₃C-C₆H₄

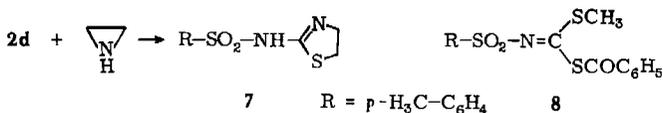
Äther praktisch unlöslich. Aus **4b** und CuSO₄ entsteht ein olivgrünes Kupfersalz, dem auf Grund der Elementaranalyse und der Löslichkeit in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und dergleichen die Struktur **5** zukommen dürfte.

Oxydation

In Analogie zur Bildung von Isothiuramdisulfiden^{10,11} aus Dithiocarbamidsäuren erhält man aus **2** und Brom in Dimethylformamid die *N,N'*-Disulfonyl-isothiuramidisulfide **6**.

**Alkylierung und Acylierung**

Auf die einfache Alkylierung von **2** zu **3** ist schon oben eingegangen worden. Äthylenimin, das Mercaptane zu β-Amino-äthylsulfiden¹² alkyliert, liefert bei der Umsetzung mit **2d** in sehr guter Ausbeute 2-*p*-Toluolsulfonylamino-Δ²-thiazolin (**7**).



¹⁰⁾ J. v. Braun, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 817 (1902).

¹¹⁾ M. Delepine, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 134, 1221 (1902).

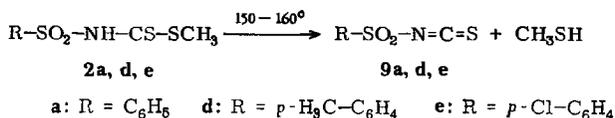
¹²⁾ H. Bestian, Liebigs Ann. Chem. 566, 226 (1950).

Während die Einwirkung von Carbonsäurechloriden auf **1** (in Gegenwart von Wasser) nur *N*-Acyl-sulfonamide ergibt, gelingt die Synthese von **8** aus dem Na-Salz von **2d** durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in Benzol. Für **8** spricht die im selben Bereich wie bei **3** liegende $\nu\text{C}=\text{N}$ -Bande (1595/cm).

Thermolyse — Synthese von Sulfonylsenfölen

N-Monosubstituierte Dithiourethane zerfallen beim Erhitzen in Senföle und Mercaptane¹³⁾. Für die Herstellung von Senfölen hat dieses Verfahren allerdings keine Bedeutung erlangt, da bessere Methoden zur Verfügung stehen¹⁴⁾. Sulfonylsenföle waren zum Zeitpunkt unserer Untersuchungen nicht bekannt; die aus Na-Salzen von Sulfinssäuren und Dirhodan erhaltenen Sulfonylrhodanide¹⁵⁾ lassen sich nicht in Sulfonylsenföle umlagern. In der Zwischenzeit sind Sulfonylsenföle von *Dickoré* und *Kühle*¹⁶⁾ auf anderem Wege aus **1** hergestellt worden. In geringen Mengen entstehen sie auch bei der Umsetzung von *N*-Sulfonyl-thioharnstoffen mit Phosgen¹⁷⁾.

Durch Erhitzen von **2** auf 150–160° haben wir die farblosen, flüssigen Sulfonylsenföle **9** in Ausbeuten zwischen 34 und 49% erhalten:



Die IR-Spektren von **9** (s. Tab. 3) zeigen eine charakteristische Bande bei 1900/cm, die der NCS-Gruppe zugeordnet werden muß; andere Senföle absorbieren bei höherer Wellenzahl. Sulfonylcarbodiimide zeigen eine entgegengesetzte Verschiebung¹⁶⁾, und in der Isocyanatreihe scheint der Substituent nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Tab. 3. IR-Spektren von *N*-Sulfonyl-senfölen **9** und einigen Vergleichssubstanzen

	νNCS (cm ⁻¹)
C ₆ H ₅ -SO ₂ -NCS (9a)	1907
<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ -SO ₂ -NCS (9d)	1904
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -SO ₂ -NCS (9e)	1905
(C ₆ H ₅ O) ₂ PO-NCS	1970–2040 ¹⁸⁾
C ₆ H ₅ -CO-NCS	1970
C ₆ H ₅ -NCS	2160, 2060 ¹⁹⁾
C ₆ H ₅ -SO ₂ -NCO	2240
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -SO ₂ -NCO	2250
C ₆ H ₅ -NCO	2265

Wie die Acylsenföle polymerisieren auch die Sulfonylsenföle relativ rasch. Die Struktur der kristallisierten Produkte wurde von uns nicht näher untersucht (s. l. c.¹⁶⁾).

¹³⁾ J. v. Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3368 (1902).

¹⁴⁾ l. c.³⁾, S. 867.

¹⁵⁾ J. Goerdeler und P. Rosenthal, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3665.

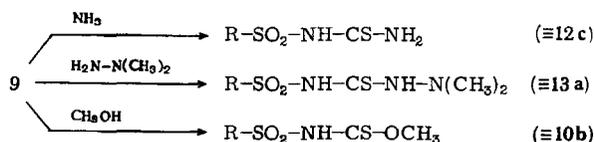
¹⁶⁾ K. Dickoré und E. Kühle, Angew. Chem. **77**, 429 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 430 (1965).

¹⁷⁾ H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. **76**, 781 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 639 (1964).

¹⁸⁾ D. T. Elmore und J. R. Ogle, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2286.

¹⁹⁾ E. Lieber, C. N. Rao und J. Ramachdran, Spectrochim. Acta [London] **13**, 296 (1959).

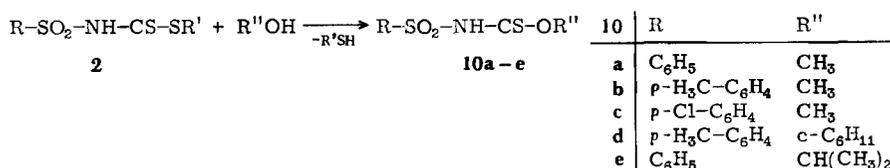
Eine Übersicht über die meist exothermen Reaktionen der Sulfonylsenföle gibt folgendes Schema:



Die Ausbeuten an **9** bei der Thermolyse von **2** sind u. a. deshalb mäßig, weil daneben hochschmelzende Verbindungen entstehen, die wir auf Grund der Elementaranalyse und der IR-Spektren für *N,N',N''*-Trisulfonyl-guanidine halten.

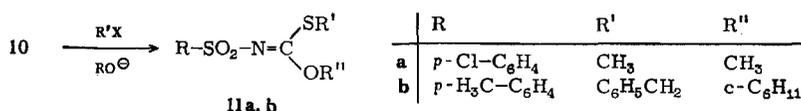
Alkoholyse — Synthese von *N*-Sulfonyl-thiocarbamidsäureestern

Prim. und sek. Alkohole setzen sich mit **2** schon bei 60–80° glatt zu den bislang unbekanntenen *N*-Sulfonyl-thiocarbamidsäureestern **10** um:



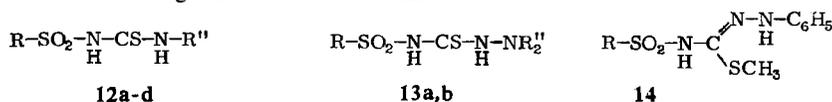
Möglicherweise treten bei dieser Reaktion intermediär Sulfonylsenföle auf.

Die Alkali-, Ammonium- und Hydrzoniumsalze von **10** sind wasserlöslich. Mit Schwermetallsalzen bilden sich in Wasser unlösliche Niederschläge, die sich leicht in Benzol oder Chloroform lösen. Mit Alkylierungsmitteln erhält man aus **10** in guten Ausbeuten die *N*-Sulfonyl-iminothiokohlensäurediester **11**:



Ammonolyse, Aminolyse und Hydrazinolyse

Erhitzt man **2** mit Ammoniak, Cyclohexylamin oder Anilin in Xylol (in der Kälte bilden sich zunächst Salze; s. o.), so resultieren *N*-Sulfonyl-thioharnstoffe (**12**). Dieses Verfahren ergänzt die bereits bekannten Methoden^{4, 20–22}.



	R	R''		R	R''	
a	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	a	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	R = <i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄
b	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
c	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	H				
d	C ₆ H ₅	H				

²⁰) L. C. Leitch, B. E. Baker und L. Brickman, Canad. J. Res. Sect. B **23**, 139 (1945).

²¹) I. R. Geigy AG, Engl. Pat. 604259 (1948), C. A. **43**, 1061 (1949).

²²) F. Kurzer, Chem. Reviews **50**, 32 (1952).

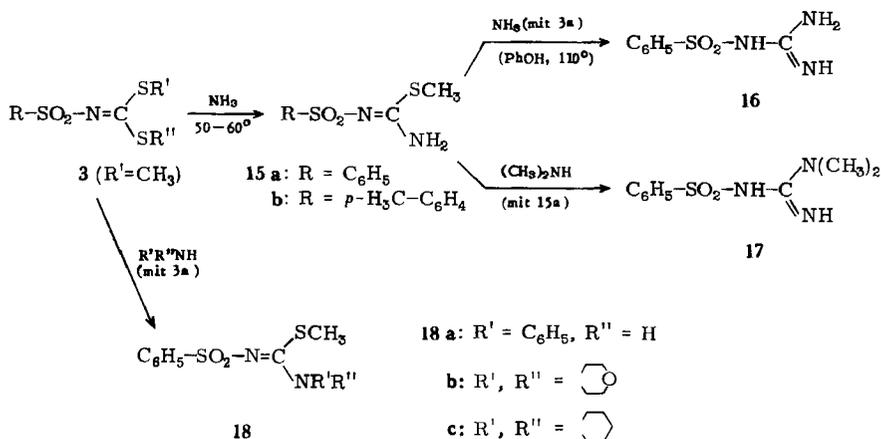
Überraschenderweise nimmt die Einwirkung von *N,N*-Dimethyl- und *N,N*-Diphenylhydrazin auf **2** einen anderen Weg als die Umsetzung mit Phenylhydrazin. Während im ersten Falle unter Methylmercaptan-Entwicklung 4-Sulfonyl-thiosemicarbazide **13** entstehen, lieferte **2** im zweiten das Isothiosemicarbazid **14** unter Abspaltung von H_2S . Die Struktur **14** ergibt sich aus dem Vergleich mit dem aus dem entsprechenden Sulfonyl-iminodithiokohlensäureester und Phenylhydrazin gebildeten Produkt (s. u.).

N-Sulfonyl-iminodithiokohlensäure-diester **3**

Von den *N*-Alkyl- und *N*-Aryl-iminodithiokohlensäureestern unterscheiden sich die *N*-Sulfonyl-iminodithiokohlensäureester **3** chemisch vor allem durch das Fehlen basischer Eigenschaften und die erhöhte Reaktivität gegen nucleophile Reagenzien.

Ammonolyse, Aminolyse und Hydrazinolyse

Mit Ammoniak in Äthanol oder Benzol erhält man ohne Schwierigkeit die bereits bekannten²³⁾ *N*-Sulfonyl-isothioharnstoffe **15**.



In Phenol läßt sich bei erhöhter Temperatur mit Ammoniak auch die zweite Methylmercaptogruppe verdrängen; es resultiert **16** (zu anderen Synthesen von **16** vgl. l.c.²⁴⁻²⁶). **17** ist aus **15** durch Erhitzen mit wäßrigem Dimethylamin leicht zugänglich. Die Bildung von **18** aus **3** mit aliphatischen und aromatischen Aminen (Erhitzen in Toluol oder DMF) bietet ebenfalls keine Besonderheiten.

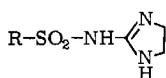
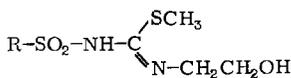
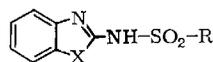
Schon bei 60° setzt sich Äthylendiamin mit **3** nahezu quantitativ zu **19** um. Aminoäthanol liefert auch bei 115° nur die offene Verbindung **20**. Mit bifunktionellen aromatischen Aminen gelingt allgemein bei 150° der Ringschluß zu 2-Sulfonylamino-benzazolen **21**.

²³⁾ E. H. Cox, J. org. Chemistry 7, 307 (1942); E. H. Cox und J. M. Sprague, Amer. Pat. 2441 566 (1948), C. A. 42, 6852 (1948).

²⁴⁾ S. Birtwell, E. Haworth, F. L. Rose, G. Swain und C. H. Vasey, J. chem. Soc. [London] 1946, 491; E. Haworth, F. L. Rose und G. Swain, Engl. Pat. 554975 (1943), C. A. 39, 588 (1945).

²⁵⁾ M. Hartmann und H. v. Meyenburg, Amer. Pat. 2416995 (1943), C. A. 41, 3817 (1947).

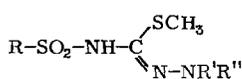
²⁶⁾ F. Bergmann, J. Amer. chem. Soc. 68, 765 (1946).

19 a: R = C₆H₅b: R = *p*-H₃C-C₆H₄20 (R = C₆H₅)

21 a - d

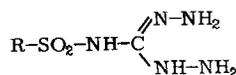
	R	X
a	C ₆ H ₅	N
b	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	N
c	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	O
d	C ₆ H ₅	S

Die Umsetzung von **3** mit Hydrazinhydrat in Methanol oder mit substituierten Hydrazinen in Toluol führt zu 4-Sulfonyl-isothiosemicarbaziden (**22**) (orientierende Versuche haben gezeigt, daß **22** mit Ammoniak und Aminen unter Methylmercaptanentwicklung reagiert). Die direkte Einführung von zwei Hydrazinogruppen in **3** — Bildung



22 a - e

	R	R'	R''
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H
b	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
c	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃
d	C ₆ H ₅	H	H
e	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	H	H

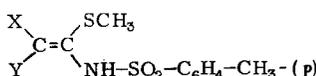
23 a: R = C₆H₅
b: R = *p*-H₃C-C₆H₄

von **23** — gelingt überraschend unter Bedingungen (sied. Methanol), die normalerweise nur den Austausch einer Methylmercaptogruppe gestatten und mit Verbindungen (**3p, q**), die in allen anderen Fällen zu den am wenigsten reaktiven gehören.

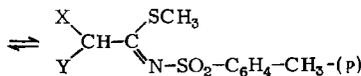
Mit substituierten Hydrazinen wurde keine entsprechende Umsetzung beobachtet.

Reaktionen mit methylenaktiven Verbindungen und Enaminen

Die Na-Salze methylenaktiver Verbindungen setzen sich mit **3e** in Methanol (Malonitril, Cyanessigester) oder Benzol (Acetylaceton) zu Salzen um, aus denen sich durch vorsichtiges Ansäuern die tautomeriefähigen Keten-*S,N*-acetale **24** erhalten lassen.

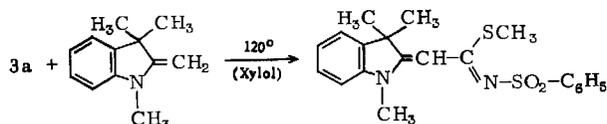


24: X = Y = CN

25 a: X = CN, Y = CO₂C₂H₅b: X = Y = COCH₃

Die für **24** und **25** angegebenen Strukturen gründen sich auf die infrarote NH-Bande (KBr).

Durch Erhitzen der Fischer-Base mit **3a** gelangt man zu der gelben Verbindung **26**:



26

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. H. Bredereck, ebenso der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Farbenfabriken Bayer AG danken wir sehr herzlich für die Förderung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

1) Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen von Sulfonamiden mit Schwefelkohlenstoff

Die Lösung des Sulfonamids (0.20 Mol) in 150 ccm Dimethylformamid wurde unter kräftigem Rühren mit 12 ccm einer aus 16 g (0.40 Mol) *NaOH* in 20 ccm Wasser hergestellten Natronlauge versetzt, wobei das Natriumsalz des Sulfonamids ausfiel. Nach Zugabe von 6.5 ccm (0.11 Mol) CS_2 setzte starke Erwärmung ein (leichte Kühlung notwendig) und die Reaktionsmischung färbte sich tief orangerot. ca. 10 Min. darnach hatte sich der Niederschlag vollständig aufgelöst und die Farbe nach Orangerot aufgehellt. Nun wurden 6 ccm Natronlauge und 3.8 ccm (0.055 Mol) CS_2 zugegeben. Diese Operation wurde nach weiteren 10 Min. wiederholt.

2) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung von *N*-Sulfonyl-dithiocarbamidsäureestern 2

Die nach 1) hergestellte Lösung des Dialkalisalzes einer *N*-Sulfonyl-dithiocarbamidsäure wurde unter kräftigem Rühren und guter Kühlung langsam mit Alkylierungsmittel (0.20 Mol) versetzt. Das Gemisch wurde nach 1–2 Std. in 500 ccm Wasser gegossen; eventuell auftretende Niederschläge wurden abfiltriert. Anschließend versetzte man die Lösung portionsweise mit Salzsäure, bis keine nennenswerte Trübung mehr auftrat, und schüttelte das abgeschiedene Öl mehrmals mit Wasser, wobei es kristallin erstarrte. Nach Umkristallisieren der trockenen Rohprodukte aus Benzol resultierten blaßgelbe Kristalle. Schmelzpunkte und Analysen der einzelnen Verbindungen (vgl. Tab. 1) sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Dargestellte *N*-Sulfonyl-dithiocarbamidsäureester 2

2	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
			C	H	N	S
a	142° (Zers.)	$C_8H_9NO_2S_3$ (247.4)	Ber. 38.84 Gef. 38.51	3.67 3.84	5.66 5.65	38.89 39.01
b	86–88°	$C_9H_{11}NO_2S_3$ (261.4)	Ber. 41.36 Gef. 41.75	4.24 4.55	5.36 5.48	
c	90–91°	$C_{11}H_{15}NO_2S_3$ (289.5)	Ber. 45.64 Gef. 45.70	5.22 4.85	4.84 5.11	
d	138–139° (Zers.)	$C_9H_{11}NO_2S_3$ (261.4)	Ber. 41.35 Gef. 41.67	4.24 4.54	5.36 5.46	
e	139° (Zers.)	$C_8H_8ClNO_2S_3$ (281.8)	Ber. 34.09 Gef. 34.10	2.87 2.86	4.97 4.91	

3) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung von *N*-Sulfonyl-iminodithiokohlensäurediestern 3

Die nach 1) hergestellte Lösung wurde unter kräftigem Rühren und Kühlung mit 0.40 Mol Alkylierungsmittel versetzt. Gegen Ende der Reaktion wurde ohne Kühlung gearbeitet, so daß die Temperatur auf 50–60° anstieg. Nach 2 Std. wurde in 1–2 l Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das Rohprodukt aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert. Schmelzpunkte und Analysen der einzelnen Verbindungen (vgl. Tab. 2) sind in Tab. 4 zusammengestellt.

4) Ammoniumsalz 4b des *N*-*p*-Toluolsulfonyl-dithiocarbamidsäure-methylesters (2d): 13.1 g 2d wurden unter Erwärmen in 150 ccm Benzol gelöst, die Lösung etwas abgekühlt und dann trocknes NH_3 eingeleitet. Die Ausbeute war praktisch quantitativ und das Produkt analysenrein. Schmp. 136–138° (Zers.).

$C_9H_{14}N_2O_2S_3$ (264.4) Ber. C 36.34 H 4.57 N 10.59 Gef. C 36.62 H 4.92 N 10.70

Tab. 4. Dargestellte *N*-Sulfonyl-iminodithiokohlensäurediester 3

3	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
a	111–112°	C ₉ H ₁₁ NO ₂ S ₃ (261.4)	Ber. 41.35 Gef. 41.74	4.24 4.58	5.36 5.45
b	90°	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S ₃ (289.5)	Ber. 45.64 Gef. 45.80	5.22 5.20	4.84 4.86
c	91°	C ₂₁ H ₁₉ NO ₂ S ₃ (413.6)	Ber. 60.98 Gef. 60.50	4.63 4.79	3.38 3.70
d	60°	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ S ₃ (313.5)	Ber. 49.81 Gef. 50.18	4.83 5.03	4.47 4.60
e	109°	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ S ₃ (275.4)	Ber. 43.60 Gef. 43.34	4.76 5.01	5.08 4.93
f	79°	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ S ₃ (303.5)	Ber. 47.49 Gef. 47.79	5.65 5.67	4.62 4.85
g	79°	C ₁₆ H ₂₁ NO ₆ S ₃ (419.6)	Ber. 45.80 Gef. 45.85	5.04 5.02	3.33 3.75
h	105°	C ₁₄ H ₁₇ NO ₄ S ₃ (359.5)	Ber. 46.78 Gef. 46.48	4.76 4.70	3.89 3.90
i	93°	C ₉ H ₁₀ ClNO ₂ S ₃ (295.8)	Ber. 36.54 Gef. 36.36	3.42 3.44	4.73 4.93
k	51°	C ₁₁ H ₁₁ ClNO ₂ S ₃ (323.9)	Ber. 40.79 Gef. 40.84	4.36 4.51	4.33 4.43
l	88–89°	C ₄ H ₉ NO ₂ S ₃ (199.3)	Ber. 24.10 Gef. 24.16	4.55 4.39	7.03 6.99
m	59–60°	C ₅ H ₁₂ NO ₂ S ₃ (228.4)	Ber. 26.30 Gef. 26.49	5.30 5.23	12.27 11.92
n	174–176°	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₃ S ₃ (318.5)	Ber. 41.48 Gef. 41.85	4.43 4.47	8.80 8.61
o	98°	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂ S ₃ (337.5)	Ber. 53.38 Gef. 53.28	4.48 4.71	4.15 3.88
p	120°	C ₉ H ₉ NO ₂ S ₃ (259.4)	Ber. 41.68 Gef. 41.38	3.50 3.43	5.40 5.81
q	126–127°	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂ S ₃ (273.4)	Ber. 43.93 Gef. 44.17	4.06 4.27	5.12 5.01
r	124°	C ₉ H ₈ ClNO ₂ S ₃ (293.8)	Ber. 36.79 Gef. 36.50	2.74 2.47	4.76 5.15

5) Kupfer(II)-tetramminsalz **4d** des *N*-*p*-Toluolsulfonyl-dithiocarbamidsäure-methylesters (**2d**): Aus **2d** und ammoniakal. Kupfersulfatlösung bildeten sich fast quantitativ blauviolette Nadeln, die abgesaugt und getrocknet wurden. Zers.-P. > 80°.

C₁₈H₃₂CuN₆O₄S₆ (652.4) Ber. C 33.14 H 5.02 N 13.08 Gef. C 32.77 H 4.79 N 13.07

6) *N,N*-Dimethyl-hydrazoniumsalz **4c** des *N*-Benzolsulfonyl-dithiocarbamidsäure-methylesters (**2a**): Analog 7) aus 12.4 g **2a** und 3 g *N,N*-Dimethyl-hydrazin.

C₁₀H₁₇N₃O₂S₃ (307.5) Ber. C 39.06 H 5.57 N 13.67 Gef. C 38.91 H 5.69 N 13.62

7) Kupfer(II)-salz **5** des *N*-*p*-Toluolsulfonyl-dithiocarbamidsäure-methylesters (**2d**): Zu 6.2 g **4b** in 50 ccm Wasser wurden 3.2 g Kupfer(II)-sulfat in 50 ccm Wasser eingerührt. Der olivgrüne Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser aufgeschlämmt und dekantiert, abgesaugt, auf Ton abgepreßt und i. Hochvak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausb. fast quantitativ. Die Verbindung zersetzt sich bei 60–80°; sie läßt sich schlecht reinigen.

C₁₈H₂₀CuN₂O₄S₆ (556.3) Ber. C 36.55 H 2.90 N 5.04 Gef. C 34.37 H 2.82 N 5.75

8) *N,N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-*S,S'*-dimethyl-isothiuramdisulfid (6a): Zu einer Lösung von 13.0 g **2d** in 30 ccm DMF wurden unter Rühren langsam 4.0 g *Brom* in 10 ccm DMF getropft. Nach 1 Stde. wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Benzol 4.2 g (32%) mit Schmp. 147–149°.

$C_{18}H_{20}N_2O_3S_6$ (520.8) Ber. C 41.51 H 3.88 N 5.38 S 36.95
Gef. C 41.65 H 4.22 N 5.44 S 37.54

9) *N,N'*-Bis-[*p*-chlor-benzolsulfonyl]-*S,S'*-dimethyl-isothiuramdisulfid (6b): Wie unter 8) beschrieben, aus 14.1 g **2e**, 4.0 g *Brom* und 30 ccm DMF; Ausb. 7.5 g (53%); Schmp. 156 bis 157°.

$C_{16}H_{14}Cl_2N_2O_4S_6$ (561.6) Ber. C 34.21 H 2.52 Cl 12.63 N 4.99
Gef. C 34.77 H 2.67 Cl 12.40 N 5.23

10) 2-*p*-Toluolsulfonylamino- Δ^2 -thiazolin (7): 13.1 g **2d** wurden in 80 ccm Benzol bei 30–40° langsam mit 2.2 g *Äthylenimin* in 10 ccm Benzol versetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel ungefähr bis zur Hälfte abdestilliert, die abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 11.8 g (92%); Schmp. 222°.

$C_{10}H_{12}N_2O_2S_2$ (256.4) Ber. C 46.85 H 4.72 N 10.93 Gef. C 46.59 H 4.73 N 10.76

11) *N-p*-Toluolsulfonyl-*S*-benzoyl-isodithiocarbamidsäure-methylester (8): Das trockene Natriumsalz von **2d** (aus 13.1 g **2d** und 2.7 g Natriummethylat in Methanol; anschließend i. Vak. eingedampft) wurde in 70 ccm Benzol unter kräftigem Rühren mit 7 g *Benzoylchlorid* zum Sieden erhitzt. Vom Natriumchlorid wurde abfiltriert und zur Trockne eingengt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol 11.7 g (64%) mit Schmp. 115°.

$C_{16}H_{15}NO_3S_3$ (365.5) Ber. C 52.57 H 4.13 N 3.83 Gef. C 52.80 H 4.27 N 3.83

12) *Benzolsulfonylsenfö*l (9a): 24.8 g **2a** wurden im Ölbad (Bad-Temp. 160°) so lange erhitzt, bis keine Mercaptan-Entwicklung mehr festgestellt werden konnte (1–2 Stdn). Bei 80° (Bad-Temp.) wurden die leichtflüchtigen Produkte i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, dann sofort nach kurzem Vorlauf das *Sulfonylsenfö*l bei 91–93°/0.03 Torr abgenommen. Bei der Reaktion ist auf Feuchtigkeitsausschluß zu achten. Ausb. 6.8 g (34%). Farblose Flüssigkeit, die bereits während der Destillation blaßgelb wurde. Sdp._{0.03} 91–93°; n_D 1.6023.

$C_7H_5NO_2S_2$ (199.3) Ber. C 42.20 H 2.53 N 7.03 Gef. C 42.44 H 2.85 N 6.70

13) *N,N',N''*-Tris-*p*-toluolsulfonyl-guanidin: Bei der Darstellung von **9a** hinterblieb ein hochviskoser Rückstand, der beim Erkalten glasig erstarrte. Nach Umkristallisieren aus *n*-Butanol und Auskochen mit Benzol wurde i. Hochvak. bei 100° über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausb. 8.9 g, Schmp. 181–183°.

$C_{19}H_{17}N_3O_6S_3$ (479.6) Ber. C 47.58 H 3.57 N 8.76 Gef. C 47.54 H 3.64 N 8.64

14) *p*-Toluolsulfonylsenföl (9d): Aus 26.2 g **2d**, wie unter 12) beschrieben. Ausb. 9.2 g (43%). Farblose Flüssigkeit, die während der Destillation blaßgelb wurde. Sdp._{0.1} 105–108°; n_D 1.5907.

$C_8H_7NO_2S_2$ (213.3) Ber. C 45.04 H 3.48 N 6.57 Gef. C 45.35 H 3.78 N 6.86

15) *p*-Chlor-benzolsulfonylsenföl (9e): Aus 28.2 g **2e**, wie unter 12) beschrieben; Ausb. 11.5 g (49%). Sdp._{0.1} 126–129°; n_D = 1.6157.

$C_7H_4ClNO_2S_2$ (233.7) Ber. C 35.98 H 1.73 Cl 15.17 N 6.00
Gef. C 36.38 H 1.88 Cl 15.39 N 6.39

16) *N-p*-Toluolsulfonyl-thioharnstoff: Zur Lösung von 2.1 g **9d** in 30 ccm Benzol wurde bei 5° unter Kühlung eine ammoniakalische Benzollösung getropft, dann die Hauptmenge

des Benzols i. Vak. abdestilliert und der Niederschlag mehrfach aus Benzol und Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (83%). Schmp. 128°; Misch-Schmp. mit **12c** (Vorschrift 28) ohne Depression.

17) *4-[p-Chlor-benzolsulfonyl]-1,1-dimethyl-thiosemicarbazid*: 2.3 g **9e** in 30 ccm Benzol wurden bei 5° mit 0.6 g *N,N*-Dimethyl-hydrazin in 20 ccm Benzol vermischt. Nach 1 Stde. wurde kurz auf 40° erwärmt und anschließend überschüss. Benzol i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, bis sich ein kristalliner Niederschlag gebildet hatte. Aus Benzol und Äthanol 2.5 g (85%) mit Schmp. 169°; Misch-Schmp. mit **13a** (Vorschrift 30) ohne Depression.

18) *N-p-Toluolsulfonyl-thiocarbamidsäure-O-methylester*: Zu 2.1 g **9d** in 30 ccm Benzol wurden 0.32 g Methanol gegeben und nach 15 Min. auf 40° erhitzt (ca. 30 Min.). Nach Einengen zur Trockne aus wenig Benzol 2.1 g (86%). Misch-Schmp. mit **10b** (Vorschrift 20) ohne Depression.

19) *N-Benzolsulfonyl-thiocarbamidsäure-O-methylester (10a)*: **2a** wurde in 60 ccm Methanol unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Mercaptan mehr entwickelte. Nach Abziehen des Methanols i. Vak. kristallisierte man aus Benzol um. 10.5 g (90%) mit Schmp. 120–121°.

$C_8H_9NO_3S$ (231.3) Ber. C 41.54 H 3.92 N 6.05 Gef. C 41.48 H 3.93 N 6.23

20) *N-p-Toluolsulfonyl-thiocarbamidsäure-O-methylester (10b)*: Aus 13.1 g **2d**, wie unter 19) beschrieben. Ausb. 10.5 g (85%); Schmp. 108°.

$C_9H_{11}NO_3S$ (245.3) Ber. C 44.06 H 4.52 N 5.71 Gef. C 44.27 H 4.66 N 5.71

21) *N-[p-Chlor-benzolsulfonyl]-thiocarbamidsäure-O-methylester (10c)*: Aus 14.1 g **2e**, wie unter 19) beschrieben. Ausb. 11.6 g (87%); Schmp. 129–130°.

$C_8H_8ClNO_3S_2$ (265.8) Ber. C 36.16 H 3.03 N 5.28 Gef. C 36.74 H 3.08 N 5.71

22) *N-p-Toluolsulfonyl-thiocarbamidsäure-O-cyclohexylester (10d)*: 13.1 g **2d** wurden mit 5 g Cyclohexanol in 60 ccm Benzol unter Rückfluß gekocht, bis kein Mercaptan mehr entwich. Nach Abdestillieren des Benzols i. Vak. aus Benzol/Petroläther 14.5 g (92%) mit Schmp. 126–128°.

$C_{14}H_{19}NO_3S_2$ (313.5) Ber. C 53.65 H 6.11 N 4.47 Gef. C 53.74 H 6.25 N 4.67

23) *N-Benzolsulfonyl-thiocarbamidsäure-O-isopropylester (10e)*: Aus 12.4 g **2a** und 3.0 g Isopropylalkohol, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 11.8 g (91%); Schmp. 78–79°.

$C_{10}H_{13}NO_3S_2$ (259.4) Ber. C 46.31 H 5.05 N 5.40 Gef. C 46.52 H 5.33 N 5.53

24) *N-[p-Chlor-benzolsulfonyl]-iminothiokohlensäure-O,S-dimethylester (11a)*: Zu 6.65 g **10c** in 25 ccm DMF wurde unter Rühren 1 g NaOH in 2 ccm Wasser gegeben und anschließend langsam 3.15 g Dimethylsulfat in 10 ccm DMF getropft. Nach ca. 1 Stde. wurde in 200 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag nach einiger Zeit abgesaugt und getrocknet. Aus Methanol 5.3 g (75%), Schmp. 96–97°.

$C_9H_{10}ClNO_3S_2$ (279.8) Ber. C 38.64 H 3.60 N 5.00 Gef. C 38.50 H 3.89 N 5.04

25) *N-p-Toluolsulfonyl-iminothiokohlensäure-O-cyclohexyl-S-benzylester (11b)*: Aus 6.15 g **10d** und 3.15 g Benzylchlorid, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 9.2 g (91%); Schmp. 112–113°.

$C_{21}H_{25}NO_3S_2$ (403.6) Ber. C 62.50 H 6.24 N 3.47 Gef. C 62.84 H 6.42 N 3.64

26) *N-p-Toluolsulfonyl-N'-phenyl-thioharnstoff (12a)*: 6.5 g **2d** wurden mit 2.3 g Anilin in 30 ccm Xylol 6–8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, bis kein Mercaptan mehr entwich. Dann wurde etwa die Hälfte Xylol i. Vak. abdestilliert. Nach 1–2 Tagen im Kühlschrank hatten

sich Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und mit Benzol gewaschen wurden. Aus Äthanol 5.1 g (67%) mit Schmp. 143–145°.

$C_{14}H_{14}N_2O_2S_2$ (306.4) Ber. C 54.87 H 4.61 N 9.15 Gef. C 55.24 H 4.36 N 9.26

27) *N-p-Toluolsulfonyl-N'-cyclohexyl-thioharnstoff* (12b): Aus 6.5 g **2d** und 2.5 g *Cyclohexylamin* in 30 ccm Xylol, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 6.0 g (77%); Schmp. 168–169°.

$C_{14}H_{20}N_2O_2S_2$ (312.5) Ber. C 53.81 H 6.45 N 8.97 Gef. C 53.46 H 6.62 N 9.07

28) *N-p-Toluolsulfonyl-thioharnstoff* (12c): In eine Lösung von 6.5 g **2d** in 30 ccm Xylol wurde bei 120° 1 Stde. trockenes NH_3 eingeleitet. Nach weiterem 4–5stdg. Kochen und Erkalten wurden Kristalle abfiltriert, mit Benzol gewaschen und aus Methanol umgelöst. Ausb. 3.5 g (61%); Schmp. 129–130°.

$C_8H_{10}N_2O_2S_2$ (230.3) Ber. C 41.71 H 4.37 N 12.16 Gef. C 41.87 H 4.19 N 12.00

29) *N-Benzolsulfonyl-thioharnstoff* (12d): Aus 6.2 g **2a**, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 3.2 g (59%); Schmp. 138° (Lit.²⁷); 138–139°.

30) 4-[*p*-Chlor-benzolsulfonyl]-1,1-dimethyl-thiosemicarbazid (13a): 7.1 g **2e** und 1.5 g *N,N*-Dimethyl-hydrazin wurden in 30 ccm Xylol 5–8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann die Hälfte des Xylols i. Vak. abdestilliert. Nach einem Tag wurde der Kristallkuchen abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Äthanol umgelöst zu 5.4 g (73%) mit Schmp. 169–170°.

$C_9H_{12}Cl_2N_3O_2S_2$ (293.7) Ber. C 36.81 H 4.11 N 14.30 Gef. C 36.58 H 3.92 N 14.01

31) 4-Benzolsulfonyl-1,1-diphenyl-thiosemicarbazid (13b): Aus 6.2 g **2a** und 4.5 g *N,N*-Diphenyl-hydrazin in 30 ccm Xylol, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 7.9 g (82%); Schmp. 183–186° (Zers.).

$C_{19}H_{17}N_3O_2S_2$ (383.5) Ber. C 59.50 H 4.46 N 10.95 Gef. C 59.83 H 4.73 N 10.83

32) 4-*p*-Toluolsulfonyl-*S*-methyl-1-phenyl-isothiosemicarbazid (14): Zu 6.2 g **2d** in 30 ccm Benzol wurden 2.7 g *Phenylhydrazin* gegeben. Sofort setzte H_2S -Entwicklung ein, die nach ca. 4 Stdn. beendet war. Das meiste Benzol wurde i. Vak. abdestilliert, worauf sich ein kristalliner Niederschlag bildete. Aus Äthanol 5.6 g (66%) vom Schmp. 184–185°; Misch-Schmp. mit einer analog Vorschrift 47) hergestellten Verbindung ohne Depression.

$C_{15}H_{17}N_3O_2S_2$ (335.5) Ber. C 53.71 H 5.11 N 12.53 Gef. C 53.60 H 5.45 N 12.50

33) *N-Benzolsulfonyl-S-methyl-isothioharnstoff* (15a): In 6.5 g **3a** in 25 ccm Benzol wurde bei 70° trockenes *Ammoniak* eingeleitet. Die sofort einsetzende Mercaptan-Entwicklung war nach ca. 2 Stdn. beendet. Beim Abkühlen bildete sich ein kristalliner Niederschlag; aus Äthanol 4.4 g (76%) vom Schmp. 160–161° (Lit.²³): 159–160°.

34) *N-p-Toluolsulfonyl-S-methyl-isothioharnstoff* (15b): Aus 6.9 g **3e** in 30 ccm Benzol, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 4.9 g (80%); Schmp. 118–120° (Lit.²³): 118–120°.

35) *Benzolsulfonyl-guanidin* (16): In 6.5 g **3a** und 10 g *Phenol* leitete man bei 110° so lange *Ammoniak* ein, bis keine Mercaptan-Entwicklung mehr festgestellt werden konnte. Die noch heiße Schmelze (80°) wurde in verd. wäbr. Natronlauge (etwa 6 g NaOH) eingerührt. Nach 1 Stde. wurde abgesaugt, mit viel Wasser alkalifrei gewaschen und getrocknet. Aus Äthanol Ausb. 2.7 g (54%); Schmp. 212° (Lit.: 214.5–215.5°²⁸); 210.0–211.0°²⁹).

²⁷) *Société des usines chimiques Rhône-Poulenc*, Engl. Pat. 589 730 (1947), C. A. 42, 926 (1948); Engl. Pat. 595 771 (1947), C. A. 42, 4202 (1948).

²⁸) J. E. Banfield, J. chem. Soc. [London] 1960, 456.

²⁹) D. W. Kaiser, Amer. Pat. 2 359 363 (1944), C. A. 39, 713 (1945).

36) *N*-Benzolsulfonyl-*N*'-*N*'-dimethyl-guanidin (17): Die Aufschlammung von 4.6 g **15a** in 20 ccm Wasser wurde mit 5 ccm einer ca. 30-proz. wäbr. Dimethylamin-Lösung ca. 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Unter Mercaptan-Entwicklung ging **15a** in Lösung. Beim Abkühlen der heiß filtrierten Lösung bildeten sich analysenreine Kristalle: 2.4 g (53%) mit Schmp. 166°.

$C_9H_{13}N_3O_2S$ (227.3) Ber. C 47.56 H 5.76 N 18.49 Gef. C 47.44 H 5.78 N 18.41

37) *N*-Benzolsulfonyl-*S*-methyl-*N*'-phenyl-isothioharnstoff (18a): 13.1 g **3a** wurden mit 4.7 g Anilin in 40 ccm Xylol 8—12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nachdem die Mercaptan-Entwicklung aufgehört hatte, wurde ein Teil des Xylols i. Vak. abdestilliert und der Rest in den Kühlschränk gestellt. Die Kristalle wurden aus Äthanol sowie Benzol umgelöst zu 9.1 g (59%) mit Schmp. 110—111°.

$C_{14}H_{14}N_2O_2S_2$ (306.4) Ber. C 54.88 H 4.61 N 9.15 Gef. C 54.89 H 4.56 N 9.15

38) *N*-[Methylmercapto-morpholino-methylen]-benzolsulfonamid (18b): Wie unter 37) beschrieben, aus 13.1 g **3a** und 4.4 g Morpholin in 50 ccm Toluol. Aus Benzol Ausb. 9.9 g (65%); Schmp. 79—80°.

$C_{12}H_{16}N_2O_3S_2$ (300.4) Ber. C 47.98 H 5.37 N 9.33 Gef. C 48.32 H 5.56 N 9.22

39) *N*-[Methylmercapto-piperidino-methylen]-benzolsulfonamid (18c): Aus 13.1 g **3a** und 4.3 g Piperidin, wie unter 37) beschrieben. Aus Benzol Ausb. 10.3 g (69%); Schmp. 90°.

$C_{13}H_{18}N_2O_2S_2$ (298.4) Ber. C 52.32 H 6.06 N 9.39 Gef. C 52.54 H 6.10 N 9.22

40) 2-Benzolsulfonylamino-*A*2-imidazolin (19a): Zu 13.1 g **3a** in 100 ccm Methanol wurden bei 60° 3 g Äthylendiamin in 10 ccm Methanol getropft. Die Mercaptan-Entwicklung setzte spontan ein. Gegen Ende fiel ein weißer Niederschlag aus, der nach Abkühlen der Lösung abgesaugt und getrocknet wurde. Aus Äthanol 10.3 g (91%) vom Schmp. 188—189°.

$C_9H_{11}N_3O_2S$ (225.2) Ber. C 47.99 H 4.92 N 18.65 Gef. C 48.09 H 4.89 N 18.79

41) 2-*p*-Toluolsulfonylamino-*A*2-imidazolin (19b): Wie unter 40) beschrieben, aus 13.8 g **3e**. Aus Isopropylalkohol Ausb. 11.5 g (96%); Schmp. 230—232°.

$C_{10}H_{13}N_3O_2S$ (239.3) Ber. C 50.19 H 5.47 N 17.56 Gef. C 50.19 H 5.46 N 17.87

42) *N*-Benzolsulfonyl-*S*-methyl-*N*'-[2-hydroxy-äthyl]-isothioharnstoff (20): 13.1 g **3a** wurden mit 3.1 g β -Amino-äthanol in 50 ccm Toluol ca. 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Hauptmenge des Toluols wurde i. Vak. abdestilliert. Nach eintägigem Stehenlassen im Kühlschränk wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Benzol zu 12.5 g (91%) mit Schmp. 80—82° umgelöst.

$C_{10}H_{14}N_2O_3S_2$ (274.4) Ber. C 43.77 H 5.15 N 10.21 Gef. C 43.67 H 5.42 N 10.10

43) 2-Benzolsulfonylamino-benzimidazol (21a): 13.1 g **3a** und 5.4 g *o*-Phenylendiamin wurden in 50 ccm DMF so lange auf 150—160° erhitzt (12—16 Stdn.), bis der Mercaptan-Geruch aufgehört hatte. Bei 5° bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der durch mehrmalige Zugabe kleiner Mengen Wasser verstärkt wurde. Aus *n*-Butanol 9.4 g (69%) mit Schmp. 355° (Zers.).

$C_{13}H_{11}N_3O_2S$ (273.3) Ber. C 57.12 H 4.06 N 15.37 Gef. C 56.85 H 4.05 N 15.14

44) 2-*p*-Toluolsulfonylamino-benzimidazol (21b): Aus 13.8 g **3e**, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 10.4 g (72%); Schmp. 360°.

$C_{14}H_{13}N_3O_2S$ (287.4) Ber. C 58.52 H 4.56 N 14.62 Gef. C 58.27 H 4.56 N 14.38

45) 2-*p*-Toluolsulfonylamino-benzoxazol (21c): Aus 13.8 g **3e** und 5.5 g *o*-Amino-phenol, wie unter 43) beschrieben. Ausb. 8.5 g (59%); Schmp. 203—205°.

$C_{14}H_{12}N_2O_3S$ (288.3) Ber. C 58.31 H 4.20 N 9.72 Gef. C 57.97 H 4.48 N 9.74

46) *2-Benzolsulfonylamino-benzthiazol* (**21d**): Aus 13.1 g **3a** und 6.3 g *o*-Amino-thiophenol, wie unter 43) beschrieben. Ausb. 9.3 g (64%); Schmp. 273—278°.

$C_{13}H_{10}N_2O_2S_2$ (290.4) Ber. C 53.77 H 3.48 N 9.65 Gef. C 53.74 H 3.58 N 9.79

47) *4-Benzolsulfonyl-S-methyl-1-phenyl-isothiosemicarbazid* (**22a**): 13.1 g **3a** wurden mit 5.4 g *Phenylhydrazin* in 50 ccm Toluol 2—4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Toluol wurde teilweise i. Vak. abgezogen, wobei sich farblose Kristalle ausschieden; aus Benzol 10.2 g (63%); Schmp. 166—168°.

$C_{14}H_{15}N_3O_2S_2$ (321.4) Ber. C 52.31 H 4.70 N 13.07 Gef. C 51.97 H 4.49 N 12.88

48) *4-Benzolsulfonyl-1.1.S-trimethyl-isothiosemicarbazid* (**22b**): Wie unter 47) beschrieben, mit 3 g *N,N*-Dimethyl-hydrazin. Ausb. 10.0 g (73%); Schmp. 111—112°.

$C_{10}H_{15}N_3O_2S_2$ (273.4) Ber. C 43.93 H 5.53 N 15.37 Gef. C 43.73 H 5.45 N 15.71

49) *4-p-Toluolsulfonyl-1.1.S-trimethyl-isothiosemicarbazid* (**22c**): Aus 13.8 g **3e**, wie vorstehend beschrieben; Ausb. 9.8 g (68%); Schmp. 128—129°.

$C_{11}H_{17}N_3O_2S_2$ (287.4) Ber. C 45.97 H 5.96 N 14.62 Gef. C 46.15 H 6.18 N 14.92

50) *4-Benzolsulfonyl-S-methyl-isothiosemicarbazid* (**22d**): Zu 13.1 g **3a** in 70 ccm Methanol wurden langsam 2.8 g 90-proz. *Hydrazinhydrat* getropft und 1—2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Gegen Ende fiel ein Niederschlag aus, der nach Abkühlen der Mischung abgesaugt und aus Äthanol zu 10.5 g (86%) mit Schmp. 132—134° umgelöst wurde.

$C_8H_{11}N_3O_2S_2$ (245.3) Ber. C 39.17 H 4.52 N 17.13 Gef. C 39.57 H 4.16 N 16.95

51) *4-p-Toluolsulfonyl-S-methyl-isothiosemicarbazid* (**22e**): Aus 13.8 g **3e**, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 10.6 g (82%); Schmp. 152—154°.

$C_9H_{13}N_3O_2S_2$ (259.4) Ber. C 41.68 H 5.05 N 16.21 Gef. C 41.97 H 5.14 N 16.03

52) *N-Benzolsulfonyl-N'.N"-diamino-guanidin* (**23a**): Zur siedenden Lösung von 13.0 g **3p** in 100 ccm Methanol wurden langsam 5.6 g *Hydrazinhydrat* getropft, worauf sofort der charakteristische Geruch von Dithioglykol auftrat. Nach kurzer Zeit bildete sich ein Kristallbrei, der mit kaltem Methanol gewaschen wurde, bis der Dithioglykol-Geruch fast verschwunden war. Aus Butanol 10.4 g (91%); Schmp. 177—178° (Zers.).

$C_7H_{11}N_5O_2S$ (229.2) Ber. C 36.67 H 4.84 N 30.56 Gef. C 36.53 H 4.91 N 30.56

53) *N-p-Toluolsulfonyl-N'.N"-diamino-guanidin* (**23b**): Aus 13.8 g **3q**, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 12.0 g (96%); Schmp. 205° (Zers.).

$C_8H_{13}N_5O_2S$ (243.3) Ber. C 39.49 H 5.38 N 28.79 Gef. C 39.78 H 5.31 N 28.69

54) [*p-Toluolsulfonylamino-methylmercapto-methylen*]-malodinitril (**24**): 13.8 g **3e**, 3.3 g *Malodinitril* und 1.1 g *Natriummethylat* wurden in 100 ccm Methanol 8—12 Stdn. auf 30—40° erwärmt. Dann wurde das Methanol i. Vak. vollständig abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit 2*n* HCl angesäuert. Der Niederschlag wurde aus Benzol umkristallisiert zu 9.8 g (63%) vom Schmp. 132—134°.

$C_{12}H_{11}N_3O_2S_2$ (293.4) Ber. C 49.13 H 3.78 N 14.32 Gef. C 48.70 H 3.80 N 14.39

55) *N-p-Toluolsulfonyl- α -äthoxycarbonyl- α -cyan-thioacetimid-säure-methylester* (**25a**): *Natriummethylat* aus 1.15 g Natrium in 100 ccm Methanol wurde mit 5.7 g *Cyanessigsäure-äthylester* und 13.8 g **3e** 8 Stdn. unter gelegentlichem Schütteln auf 40—50° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie unter 54) angegeben. Ausb. 12.0 g (70%); Schmp. 110°.

$C_{14}H_{16}N_2O_4S_2$ (340.4) Ber. C 49.39 H 4.74 N 8.23 Gef. C 49.23 H 4.64 N 8.53

56) *N*-*p*-Toluolsulfonyl-*a*-*a*-diacetyl-thioacetimidsäure-methylester (**25b**): 13.8 g **3e** und 6.1 g Natrium-acetylacetonat wurden unter Rühren 8 Stdn. in 70 ccm Benzol zum Sieden erhitzt. Das Benzol wurde bis zur Trockne abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salzsäure versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, säurefrei gewaschen, getrocknet und aus Benzol umgelöst: 10.5 g (64%); Schmp. 157–158°.

$C_{14}H_{17}NO_4S_2$ (327.4) Ber. C 51.35 H 5.23 N 4.28 Gef. C 51.62 H 5.20 N 4.17

57) 1.3.3-Trimethyl-2-[2-methylmercapto-2-benzolsulfonylimino-äthyliden]-indolenin (**26**): 13.1 g **3a** und 8.66 g 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolenin (Fischer-Base) wurden in 60 ccm Xylol 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man destillierte die Hälfte des Lösungsmittels ab und bewahrte die rote Lösung im Kühlschrank auf. Nach einem Tag wurden die gelben Kristalle abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Aus Benzol und Äthanol 14.1 g (73%); Schmp. 159°.

$C_{20}H_{22}N_2O_2S_2$ (386.5) Ber. C 62.14 H 5.74 N 7.25 Gef. C 62.51 H 6.02 N 7.03

[95/66]