

GÜNTER OERTEL, HUGO MALZ und HANS HOLTSCHMIDT

Additionsreaktionen an Amide des Siliciums, Phosphors, Arsens und Schwefels

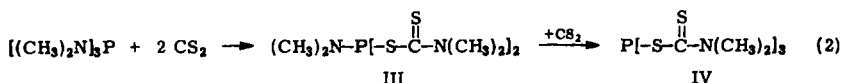
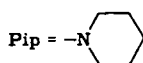
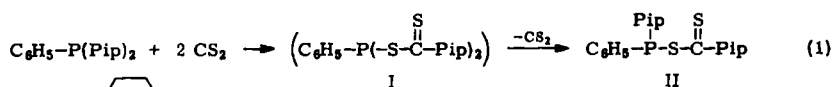
Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 26. Oktober 1963)

Durch Einwirkung von Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff, Senfölen und Isocyanaten auf Amide des dreibindigen Phosphors und Arsens entstehen phosphorylierte bzw. arsenylierte (Dithio-)Carbamate und (Thio-)Harnstoffe. Trialkylsilylamine reagieren mit Kohlendioxyd, Senfölen und Isocyanaten analog zu Trialkylsilyl-carbamaten bzw. (Thio-)Harnstoffen. Die Reaktion zwischen Sulfenamiden oder Diaminomonosulfiden und Isocyanaten oder Senfölen führt zu Aminosulfenyl- bzw. Sulfenyl-(thio-)harnstoffen.

Neuere Veröffentlichungen über „Einschiebungsreaktionen“ von Schwefelkohlenstoff in Nichtmetall-Stickstoffbindungen geben uns Veranlassung, über Ergebnisse eigener umfassender Arbeiten zu berichten.

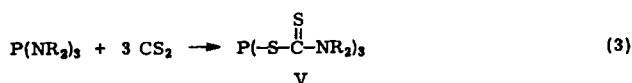
In der Reihe der Phosphor-Stickstoffverbindungen führt die zuerst von A. MICHAELIS¹⁾ am Beispiel des Phenylphosphonigsäure-dipiperidids beschriebene und kürzlich von H. J. VETTER und H. NÖTH²⁾ auf das Phosphorigsäure-tris-dimethylamid übertragene Reaktion unter „Einschieben“ der CS₂-Molekel in die P-N-Bindung zu phosphorylierten Dithiocarbamaten:



Unsere Arbeiten haben ergeben, daß diese Reaktion nicht auf die beiden bisher bekanntgewordenen Beispiele beschränkt, sondern ganz allgemeiner Anwendung bei Amidoverbindungen des dreibindigen Phosphors fähig ist.

I. ADDITION VON SCHWEFELKOHLENSTOFF AN AMIDE DES DREIBINDIGEN PHOSPHORS

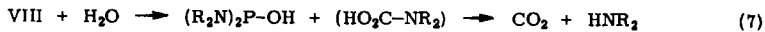
Phosphorigsäure-tris-dialkylamide reagieren allgemein mit Schwefelkohlenstoff im Sinne der oben genannten „Einschiebungsreaktion“ zu den entsprechenden Tris-dithiocarbamaten.



¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1037 [1898].

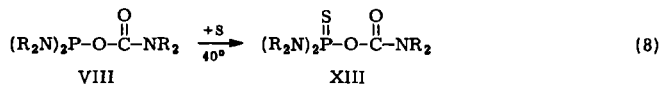
²⁾ Chem. Ber. 96, 1308 [1963].

Dialkylamin gespalten und zeigen damit das auf Grund ihrer Säureanhydrid-Struktur zu erwartende Reaktionsverhalten.



Die „Einschiebung“ von CO_2 in die Phosphor-Stickstoff-Bindung macht sich im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes durch das Auftreten einer Carbonylbande bei $1700/\text{cm}$ bemerkbar und bestätigt so die Struktur eines Anhydrides aus Carbamid-säure und phosphoriger bzw. phosphoniger Säure.

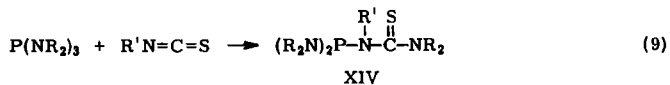
Die Carbamate des dreibindigen Phosphors lassen sich, ebenso wie die Dithio-carbamate, nach bekannten Methoden am Phosphor oxydieren. Beispielsweise entstehen durch Addition von elementarem Schwefel die wenig hydrolysenanfälligen Carbamate der entsprechenden Thionophosphor- oder Thionophosphonsäure, z. B.:



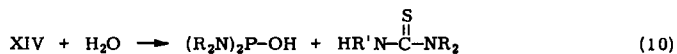
Im Infrarotspektrum dieser durch Destillation leicht zu reinigenden Verbindungen erkennt man die $\text{P}=\text{S}$ -Doppelbindung bei $600-700/\text{cm}$ neben der Carbonylbande bei $1700/\text{cm}$.

III. ADDITION VON SENFÖLEN UND ISOCYANATEN AN AMIDE DES DREIBINDIGEN PHOSPHORS

Bei der Einwirkung von Senfölen auf Amidverbindungen des dreibindigen Phosphors erhält man unter Eintritt der Senfölmolekel in die $\text{P}-\text{N}$ -Bindung phosphorylierte Thioharnstoffe⁴⁾, z. B.:



Je nach den Substituenten R und R' fallen diese Verbindungen kristallin oder als hellgelbe, zum Teil destillierbare Öle an. Bei der Einwirkung von Wasser zerfallen sie, vornehmlich in schwach saurem Medium, erwartungsgemäß in Phosphorigsäure-diamide und trisubstituierte Thioharnstoffe (10)). Im IR-Spektrum der Verbindungen XIV tritt die für Thioharnstoffe charakteristische Bande bei $1490/\text{cm}$ auf.



Neben den Triamiden der phosphorigen Säure sind auch deren Esteramide und die Amide der phosphonigen Säure der Reaktion mit Senfölen zugänglich. Man erhält auf diese Weise Thioharnstoffe der allgemeinen Formeln XV und XVI. Besonders glatt reagieren auch Acylsenföle, z. B. Benzoyl- und Phosphorylsenföle mit diesen Phosphorstickstoffverbindungen.



$\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}; \quad \text{R}' = \text{Alkyl}; \quad \text{R}'' = \text{Alkyl, Aryl, Acyl}$

Es ist uns bisher in keinem Falle gelungen, mehr als jeweils eine P—N-Bindung im Phosphor(III)-amid mit Senfölen zur Reaktion zu bringen.

Im Hinblick auf die Analogie im Reaktionsverhalten von Senfölen und Isocyanaten durfte erwartet werden, daß auch Isocyanate mit Amiden des dreibindigen Phosphors in gleichem Sinne reagieren würden. Die Versuche zeigten, daß Isocyanate mit Phosphor(III)-amiden heftig reagieren. Neben den erwarteten phosphorylierten Harnstoffen, z. B. XVII, entstehen jedoch in beträchtlichem Umfang Polymerisationsprodukte der Isocyanate, wie z. B. Isocyanurate und Uretdione.

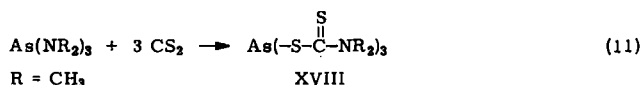


XVII

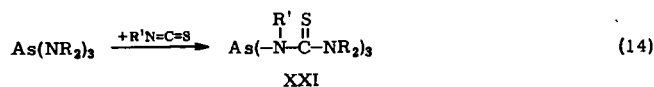
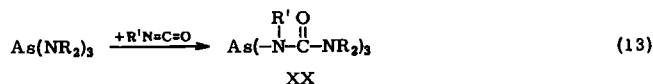
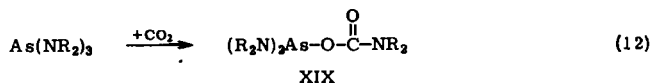
Die phosphorylierten Harnstoffe lassen sich im Reaktionsprodukt mit Hilfe der IR-Spektren durch die für Harnstoffe charakteristische Carbonylbande bei 1650/cm nachweisen, ihre Reindarstellung aus den durchweg öligen oder harzigen Reaktionsgemischen ist uns jedoch bisher nicht gelungen. Die Polymerisation von Isocyanaten durch Phosphor(III)-amide ist insofern nicht überraschend, als bekannt ist, daß Verbindungen mit Phosphor in niedrigen Wertigkeitsstufen Polymerisationskatalysatoren für Isocyanate darstellen.

IV. ADDITION VON KOHLENDIOXYD, SCHWEFELKOHLENSTOFF, SENFÖLEN UND ISOCYANATEN AN ARSENIKSÄURE-TRIS-DIMETHYLAMID

Besonders leicht lassen sich „Einschiebungsreaktionen“ auch an den Amidverbindungen des Phosphor-Homologen Arsen durchführen. Neben der zuerst von uns⁵⁾ und später von H. J. VETTER und Mitarbb.⁶⁾ beschriebenen Umsetzung von Arseniksäureamiden mit CS₂, z. B.:



gelingt auch die „Einschiebung“ von CO₂, Senfölen und Isocyanaten in die As—N-Bindung^{4,5)}, z. B.:

R = CH₃

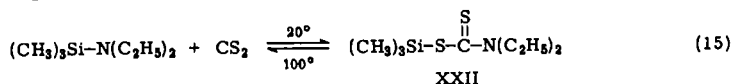
5) FARBENFABRIKEN BAYER AG. (Erf. G. OERTEL, H. MALZ und H. HOLTSCHMIDT); DPA F 35242 IV b/120 vom 28. 10. 1961.

6) H. J. VETTER, H. STRAMETZ und H. NÖTH, Angew. Chem. 75, 417 [1963].

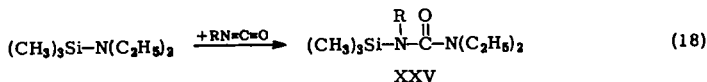
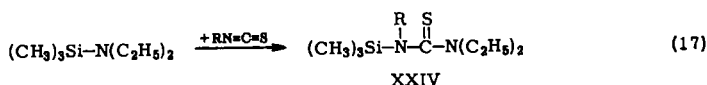
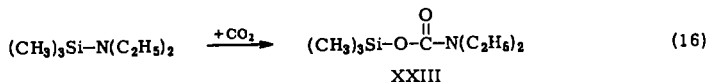
Bemerkenswerterweise treten dabei alle vorhandenen As—N-Bindungen in Reaktion. Lediglich mit CO₂ werden vornehmlich Monocarbamate (XIX) gebildet. Auch Isocyanate reagieren mit sämtlichen vorhandenen As—N-Bindungen, ohne daß Nebenreaktionen auftreten. Die Arsenyl-(dithio-)carbamate, -harnstoffe und -thioharnstoffe fallen immer in hohen Ausbeuten und in großer Reinheit gut kristallisiert oder destillierbar an und gleichen im chemischen Verhalten, z. B. gegenüber hydrolytischen Einflüssen, den entsprechenden Verbindungen des Phosphors. Auch ihre IR-Spektren zeigen die für (Dithio-)Carbamate bzw. (Thio-)Harnstoffe charakteristischen Banden.

V. ADDITION VON KOHLENDIOXYD, SENFÖLEN UND ISOCYANATEN AN TRIMETHYLSILYL-DIÄTHYL-AMIN

H. BREEDERVELD⁷⁾ konnte zeigen, daß Silylamine mit CS₂ unter Lösen der Si—N-Bindung Silyldithiocarbamate bilden, die bei höheren Temperaturen in Umkehr ihrer Bildungsgleichung zerfallen:



Setzt man dagegen CO₂, Senföle oder Isocyanate mit Silylaminen um, erhält man Silylcarbamate und -(thio-)harnstoffe, die auch bei höheren Temperaturen stabil sind und sich im allgemeinen unzersetzt destillieren lassen⁸⁾, z. B.:



Bei der Einwirkung von Wasser zersetzen sich die Silylcarbamate zu Silanol, CO₂ und Amin. Ebenso zerfallen die Silyl-(thio-)harnstoffe mit Wasser rasch in Silanol und die entsprechenden trisubstituierten (Thio-)Harnstoffe.

VI. ADDITION VON SENFÖLEN UND ISOCYANATEN AN SULFENAMIDE UND DIAMINOMONOSULFIDE

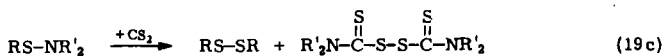
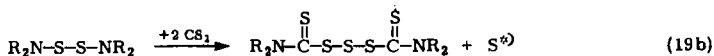
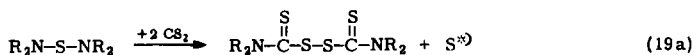
Bei der von E. S. BLAKE⁹⁾ untersuchten Einwirkung von CS₂ auf Sulfenamide, Diaminomono- und -disulfide tritt der Schwefelkohlenstoff ebenfalls in die gelöste S—N-Bindung ein. Von einer „Einschiebungsreaktion“ im Sinne der zuvor beschriebenen Umsetzungen kann hier aber keine Rede sein, da entweder das Sulfenamid-

⁷⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 1126 [1960].

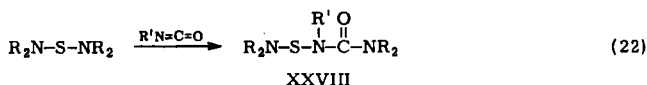
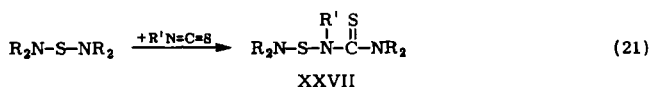
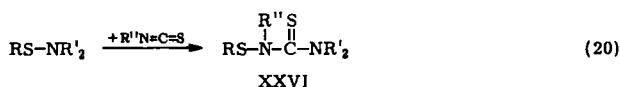
⁸⁾ FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. G. OERTEL, H. HOLTSCHMIDT und H. MALZ), DPA F 35 243 IV b/120 vom 28. 10. 1961; FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. G. OERTEL, H. MALZ, H. HOLTSCHMIDT und E. DEGENER), D. A. S. 1154475 vom 10. 11. 1961; H. BREEDERVELD Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 276 [1962].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **65**, 1267 [1943].

molekül dabei zerbricht oder die Bildung von Thiurampolysulfiden die stöchiometrischen Verhältnisse stark verzerrt:



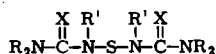
Mit Kohlendioxyd reagieren Sulfenamide und Diaminomonosulfide unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen nicht. Verhältnismäßig glatt gelingt es dagegen, Sulfenamide und Diaminomonosulfide mit Senfölen und Isocyanaten zu Sulfenyl- bzw. Aminosulfenyl-(thio-)harnstoffen (XXVI), (XXVII) und (XXVIII) umzusetzen^{10,11}), z. B.:



Während die Aminosulfenyl-(thio-)harnstoffe dabei in recht guten Ausbeuten anfallen, wird die Reaktion der Sulfenamide mit Senfölen häufig durch Bildung von Disulfiden gestört.

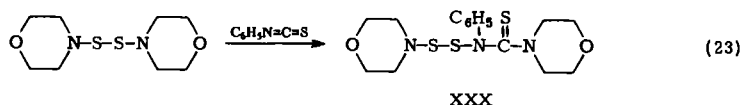
Die Aminosulfenyl- bzw. Sulfenyl-(thio-)harnstoffe sind gelbe kristallisierte oder ölige, z. T. destillierbare Verbindungen. Aus ihren IR-Spektren ist die Harnstoff- bzw. Thioharnstoffkonstitution klar zu ersehen.

Es ist bisher nicht gelungen, beide S-N-Bindungen in Diaminomonosulfiden mit Senfölen oder Isocyanaten zu Bis-[(thio-)harnstoff]-sulfiden (XXIX) umzusetzen.



XXIX: X = O bzw. S

Auch Diaminodisulfide lassen sich mit Senfölen zur Reaktion bringen. Während in den meisten Fällen ölige Reaktionsprodukte erhalten werden, gelingt es bei der Umsetzung von Dimorpholino-disulfid mit Phenylsenfölen, das kristallisierte Thioharnstoffderivat XXX zu isolieren.



*) Dipiperidino-mono- bzw. -disulfid liefert dabei Gemisch von Thiuramdi- und -sesqui-sulfiden.

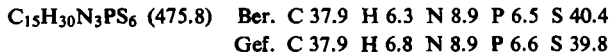
¹⁰) FARBENFABRIKEN BAYER AG. (Erf. H. MALZ, G. OERTEL und H. HOLTSCHMIDT), Belg. Pat. 624818.

¹¹) FARBENFABRIKEN BAYER AG. (Erf. H. MALZ, G. OERTEL und H. HOLTSCHMIDT), Belg. Pat. 628173.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

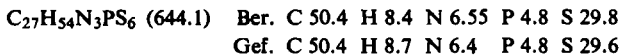
I. Addition von Schwefelkohlenstoff an Amide des dreibindigen Phosphors

Phosphorigsäure-tris-[diäthylthiocarbaminsäure]-anhydrid (V; R = C₂H₅): Zu einer Lösung von 49.4 g (0.20 Mol) *Phosphorigsäure-tris-diäthylamid* in 100 ccm Benzol tropft man bei 30–40° 45.6 g (0.60 Mol) *Schwefelkohlenstoff*. Die einsetzende, stark exotherme Reaktion wird durch Kühlung mit Eiswasser gemäßigt. Nach dem Abklingen der Reaktion erhitzt man die klare gelbe Lösung 20 Min. zum Sieden. Beim Abkühlen und Anreiben der Reaktionslösung fallen gelbe Kristalle aus, welche abgesaugt und i. Vak. bei 50° getrocknet werden. Ausb. 58.5 g (90% d. Th.); gelbe Kristalle; Schmp. 131°.

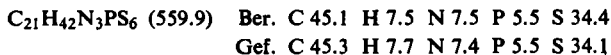


In analoger Weise werden z. B. die folgenden Verbindungen erhalten:

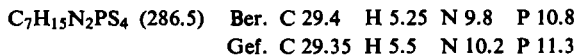
Phosphorigsäure-tris-[di-n-butyl-dithiocarbaminsäure]-anhydrid (V; R = n-C₄H₉): Ausb. 82.5% d. Th.; hellgelbe Kristalle; Schmp. 106–107°.



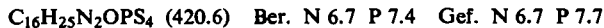
Phosphorigsäure-tris-[di-n-propyl-dithiocarbaminsäure]-anhydrid (V; R = n-C₃H₇): Ausb. 78% d. Th.; hellgelbe Kristalle; Schmp. 117–119°.



Methanphosphonigsäure-bis-[dimethylthiocarbaminsäure]-anhydrid (VI; R = R' = CH₃): Ausb. 91% d. Th.; hellgelbe Kristalle; Schmp. 97–98°.



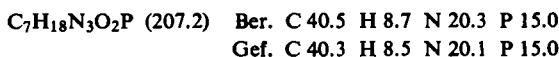
Phosphorigsäure-[4-tert.-butyl-phenylester]-bis-[dimethylthiocarbaminsäure]-anhydrid (VII; R = 4-(CH₃)₃C·C₆H₄·; R' = CH₃): Ausb. 56% d. Th.; hellgelbe Kristalle; Schmp. 139°.



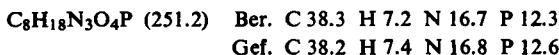
II. Addition von Kohlendioxyd an Amide des dreibindigen Phosphors

Phosphorigsäure-bis-dimethylamid-dimethylcarbaminsäure-anhydrid (VIII; R = CH₃) und Phosphorigsäure-dimethylamid-bis-[dimethylcarbaminsäure]-anhydrid (IX; R = CH₃): In 163 g (1.0 Mol) *Phosphorigsäure-tris-dimethylamid* leitet man bei 20–40° trockenes CO₂ ein. Das CO₂ wird unter beträchtlicher positiver Wärmetönung rasch absorbiert, so daß zur Einhaltung der gewünschten Reaktionstemperatur mit Eiswasser gekühlt werden muß. Nach Aufnahme von ca. 48–50 g CO₂ kommt die Reaktion zum Stillstand. Das Reaktionsprodukt, eine farblose Flüssigkeit, wird zunächst i. Wasserstrahlvak. bei 80° Badtemperatur entgast. Bei der folgenden Destillation erhält man:

1. 174 g (84% d. Th.) VIII (R = CH₃); farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.3} 75°; n_D²⁰ 1.4755.



2. 35 g (14% d. Th.) IX (R = CH₃); farbloses Öl; Sdp._{0.1} 128°; n_D²⁰ 1.4795.



Nach der gleichen Arbeitsweise sind aus entsprechenden Phosphor(III)-amiden die folgenden Verbindungen erhältlich:

Phosphorigsäure-bis-diäthylamid-diäthylcarbamidsäure-anhydrid (VIII; $R = C_2H_5$): Ausb. 56% d. Th.; farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.2} 120–121°; n_D^{20} 1.4706.

$C_{13}H_{30}N_3O_2P$ (291.2) Ber. C 53.5 H 10.3 N 14.45 P 10.7
Gef. C 53.2 H 10.3 N 14.25 P 10.8

Phosphorigsäure-diäthylamid-bis-[diäthylcarbamidsäure]-anhydrid (IX; $R = C_2H_5$): fällt bei der Darstellung von VIII ($R = C_2H_5$) als Nebenprodukt mit 10–15% d. Th. Ausb. an; farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.2} 158°; n_D^{20} 1.4700.

$C_{14}H_{30}N_3O_4P$ (335.4) Ber. C 50.15 H 8.95 N 12.5 P 9.3
Gef. C 50.1 H 9.0 N 12.45 P 9.5

Methanphosphonigsäure-dimethylamid-dimethylcarbamidsäure-anhydrid (X; $R = R' = CH_3$): Ausb. 89% d. Th.; farblose Flüssigkeit; Sdp.₁₃ 103°; n_D^{20} 1.4710.

$C_6H_{15}N_2O_2P$ (178.2) Ber. C 40.5 H 8.4 N 15.7 P 17.4
Gef. C 40.7 H 8.7 N 15.5 P 17.6

Phosphorigsäure-äthylester-diäthylamid-diäthylcarbamidsäure-anhydrid (XI; $R = R' = C_2H_5$): Ausb. 73% d. Th.; farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.15} 84°; n_D^{20} 1.4562.

$C_{11}H_{25}N_2O_3P$ (264.3) Ber. C 50.0 H 9.5 N 10.6 P 11.7
Gef. C 49.9 H 9.6 N 10.5 P 12.0

Phosphorigsäure-äthylester-dimethylamid-dimethylcarbamidsäure-anhydrid (XI; $R = C_2H_5$; $R' = CH_3$): Ausb. 88% d. Th.; farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.15} 72°; n_D^{20} 1.4600.

$C_7H_{17}N_2O_3P$ (208.2) Ber. C 40.5 H 8.2 P 14.9 Gef. C 40.3 H 8.3 P 15.0

Phosphorigsäure-diäthylester-dimethylcarbamidsäure-anhydrid (XII; $R = C_2H_5$; $R' = CH_3$): Ausb. 60% d. Th.; farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.15} 71°; n_D^{20} 1.4471.

$C_7H_{16}NO_4P$ (209.2) Ber. C 40.2 H 7.7 N 6.7 P 14.8
Gef. C 40.8 H 8.0 N 7.0 P 14.4

Beispiel für die Einwirkung von Schwefel auf Carbamate des 3-bindigen Phosphors:

Thiophosphorsäure-bis-dimethylamid-dimethylcarbamidsäure-anhydrid (XIII; $R = CH_3$): Zur Lösung von 20.7 g (0.10 Mol) *Phosphorigsäure-bis-dimethylamid-dimethylcarbamidsäure-anhydrid* (VIII; $R = CH_3$) in 50 ccm Benzol gibt man bei 40° in Anteilen 3.2 g (0.10 Mol) *Schwefelpulver*. Es erfolgt eine exotherme Reaktion, wobei der Schwefel in Lösung geht. Die entstehende hellgelbe Lösung wird 30 Min. auf 60° erhitzt und dann i. Vak. eingedampft. Im Rückstand bleiben 24 Tle. eines gelben Öles, welches bei gutem Vak. destilliert wird. Ausb. 21 g (88% d. Th.); farbloses Öl; Sdp._{0.15} 108–110°; n_D^{20} 1.5035.

$C_7H_{18}N_3O_2PS$ (239.3) Ber. C 35.2 H 7.5 N 17.6 P 13.0 S 13.4
Gef. C 35.2 H 7.5 N 17.5 P 13.1 S 13.5

III. Addition von Senfölen an Amide des dreibindigen Phosphors

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung des *Phosphor(III)-amids* in wenig Benzol oder Ligroin gibt man bei 30–50° unter Kühlung die äquimolare Menge eines *Senföls*. Nach dem Abklingen der exotherm verlaufenden Reaktion wird die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, abgekühlt und i. Vak. eingedampft. Je nach dem, ob die entstehende Verbindung kristallin oder destillierbar ist, wird dann in geeigneter Weise aufgearbeitet.

Phosphorigsäure-bis-dimethylamid-[N,N-dimethyl-N'-phenyl-thioureid] (XIV; $R = CH_3$; $R' = C_6H_5$): Ausb. 92% d. Th.; gelbe Kristalle; Schmp. 70°.

$C_{13}H_{23}N_4PS$ (298.4) Ber. C 52.4 H 7.7 N 18.8 P 10.4 S 10.7
Gef. C 51.9 H 7.5 N 18.7 P 10.5 S 10.8

Phosphorigsäure-bis-dimethylamid-[N,N,N'-trimethyl-thioureid] (XIV; $R = R' = CH_3$): Ausb. 88% d. Th.; gelbe Kristalle; Schmp. 66°.

$C_8H_{21}N_4PS$ (236.4) Ber. C 40.7 H 8.9 N 23.8 P 13.1 S 13.55
Gef. C 40.9 H 8.9 N 23.4 P 13.1 S 13.5

Phosphorigsäure-bis-diäthylamid-[N,N-diäthyl-N'-phenyl-thioureid] (XIV; $R = C_2H_5$; $R' = C_6H_5$): Ausb. 51% d. Th.; gelbes Öl; Sdp._{0.25} 75°.

$C_{19}H_{35}N_4PS$ (382.6) Ber. C 59.7 H 9.2 N 14.6 P 8.1 S 8.4
Gef. C 59.7 H 9.3 N 14.7 P 7.9 S 8.5

Phosphorigsäure-dimethylamid-[4-tert.-butyl-phenylester]-[N,N,N'-trimethyl-thioureid] (XV; $R = 4-(CH_3)_3C \cdot C_6H_4$; $R' = R'' = CH_3$): Ausb. 95% d. Th.; gelbes, nicht destillierbares Öl.

$C_{16}H_{28}N_3OPS$ (341.5) Ber. C 56.3 H 8.2 N 12.3 P 9.1 S 9.4
Gef. C 56.0 H 8.2 N 11.9 P 9.1 S 9.5

Methanphosphonigsäure-dimethylamid-[N,N,N'-trimethyl-thioureid] (XVI; $R = R' = R'' = CH_3$): Ausb. 60% d. Th.; hellgelbes Öl; Sdp._{0.15} 120–122°; n_D^{20} 1.5520.

$C_7H_{18}N_3PS$ (207.3) Ber. N 20.3 P 15.0 Gef. N 20.3 P 14.8

IV. Addition von CO_2 , Senfölen und Isocyanaten an Arsenigsäure-tris-dimethylamid

a) Addition von CO_2

Arsenigsäure-bis-dimethylamid-dimethylcarbamidsäure-anhydrid (XIX): In 20.7 g (0.10 Mol) *Arsenigsäure-tris-dimethylamid* wird bei 20–30° trockenes CO_2 bis zur Sättigung eingeleitet. Die exotherm verlaufende Anlagerung kommt nach Aufnahme von etwa 6 g CO_2 zum Stillstand. Das farblose ölige Reaktionsprodukt wird i. Vak. destilliert. Ausb. 14 g (56% d. Th.); farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.4} 87°.

$C_7H_{18}AsN_3O_2$ (251.2) Ber. C 33.5 H 7.2 As 29.9 N 16.7
Gef. C 33.5 H 7.3 As 30.2 N 16.7

b) Addition von Isocyanaten

Arsenigsäure-tris-[N,N-dimethyl-N'-phenyl-ureid] (XX; $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$): Zu einer Lösung von 41.5 g (0.20 Mol) *Arsenigsäure-tris-dimethylamid* in 350 ccm Ligroin werden bei 30–40° 72 g *Phenylisocyanat* getropft. Nach der stark exothermen Reaktion scheidet sich eine farblose Fällung ab, die abgesaugt, mit wenig Ligroin gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 109 g (97% d. Th.); farblose Kristalle; Schmp. 143°.

$C_{27}H_{33}AsN_6O_3$ (564.5) Ber. C 57.5 H 5.8 As 13.3 N 14.9
Gef. C 57.3 H 6.1 As 13.1 N 14.5

Analog werden z. B. die folgenden Verbindungen erhalten:

Arsenigsäure-tris-[N,N-dimethyl-N'-(4-nitro-phenyl)-ureid] (XX; $R = CH_3$, $R' = 4-NO_2 \cdot C_6H_4$): Ausb. 99% d. Th.; hellgelbe Kristalle; Schmp. 195° (Zers.).

$C_{27}H_{30}AsN_6O_9$ (699.5) Ber. C 46.4 H 4.3 As 10.7 N 18.0
Gef. C 45.9 H 4.5 As 10.7 N 17.5

Arsenigsäure-tris-[N,N-dimethyl-N'-(3-chlor-phenyl)-ureid] (XX; $R = CH_3$, $R' = 3-Cl \cdot C_6H_4$): Ausb. 97% d. Th.; farblose Kristalle; Schmp. 156°.

$C_{27}H_{30}AsCl_3N_6O_3$ (667.9) Ber. C 48.5 H 4.5 As 11.2 Cl 16.0 N 12.5
Gef. C 48.2 H 4.8 As 11.0 Cl 15.7 N 12.3

Arsenigsäure-tris-[N,N-dimethyl-N'-(p-tolyl)-ureid] (XX; $R = CH_3$, $R' = 4-H_3C \cdot C_6H_4$): Ausb. 91% d. Th.; farblose Kristalle; Schmp. 158–160°.

$C_{30}H_{39}AsN_6O_3$ (606.6) Ber. C 59.4 H 6.4 As 12.4 N 13.9
Gef. C 58.9 H 6.6 As 12.2 N 13.9

Arsenigsäure-tris-[N,N-dimethyl-N'-(6-chlor-hexyl)-ureid] (XX; $R = CH_3$, $R' = Cl-(CH_2)_6-$): Ausb. 98% d. Th.; farbloses, nicht destillierbares Öl.

$C_{27}H_{54}AsCl_3N_6O_3$ (692.1) Ber. C 46.9 H 7.8 As 10.85 Cl 15.4 N 12.1
Gef. C 47.1 H 7.8 As 10.7 Cl 15.0 N 12.1

c) Addition von Senfölen

Arsenigsäure-tris-[N,N-dimethyl-N'-phenyl-thioureid] (XXI; $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$): Zu einer Lösung von 20.7 g (0.10 Mol) *Arsenigsäure-tris-dimethylamid* in 50 ccm Ligroin werden bei 30–50° 41.5 g (0.30 Mol) *Phenylsenföl* getropft. Es erfolgt eine heftige Reaktion unter Abscheidung eines viskosen Öls. Nachdem das gesamte Senföl zugetropft ist, wird das Öl durch Dekantieren von der Ligroinphase getrennt und mit wenig Äther verrieben, wobei es vollständig durchkristallisiert. Die Kristalle werden gemörsert, mit Äther gewaschen und i. Vak. bei 50° getrocknet. Ausb. 55 g (90% d. Th.) hellgelbe Kristalle; Schmp. 140° (Zers.).

$C_{27}H_{33}AsN_6S_3$ (612.7) Ber. C 52.9 H 5.4 As 12.3 N 13.7 S 15.7
Gef. C 52.3 H 5.7 As 12.2 N 13.4 S 15.8

Mit anderen Senfölen als Ausgangsmaterialien erhält man nach der gleichen Arbeitsvorschrift z. B. die folgenden Verbindungen:

Arsenigsäure-tris-[N,N,N'-trimethyl-thioureid] (XXI; $R = CH_3$, $R' = CH_3$): Ausb. 99% d. Th.; hellgelbe Kristalle; Schmp. 113–114°.

$C_{12}H_{27}AsN_6S_3$ (426.5) Ber. C 33.8 H 6.3 As 17.6 N 19.7 S 22.6
Gef. C 33.8 H 6.7 As 17.6 N 19.6 S 22.1

Arsenigsäure-tris-[N,N-dimethyl-N'-(diäthoxythiophosphoryl)-thioureid] (XXI; $R = CH_3$, $R' = (C_2H_5O)_2P(S)-$): Ausb. 98% d. Th.; gelbes, nicht destillierbares Öl.

$C_{21}H_{48}AsN_6O_6P_3S_6$ (840.9) Ber. C 30.0 H 5.7 As 8.95 P 11.05 S 22.9
Gef. C 30.3 H 5.6 As 9.1 P 11.0 S 23.2

V. Addition von CO_2 , Senfölen und Isocyanaten an Trimethylsilyl-diäthyl-amin

Trimethylsilyl-N,N-diäthyl-carbammat (XXIII): In 29 g (0.20 Mol) *Trimethylsilyl-diäthyl-amin* leitet man bei 30° trockenes CO_2 ein. Das Gas wird in exothermer Reaktion sehr rasch aufgenommen, und man hält die Temperatur der Reaktionsmischung durch Kühlung mit Eiswasser im Bereich von 30–50°. Nach Aufnahme von insgesamt ca. 9 g CO_2 hört die Gasabsorption auf. Die erhaltene farblose Flüssigkeit wird i. Vak. destilliert. Ausb. 35 g (93% d. Th.); farblose Flüssigkeit; Sdp.₁₃ 72°; n_D^{20} 1.4182.

$C_8H_{19}NO_2Si$ (189.3) Ber. C 50.8 H 10.0 N 7.4 Si 14.8
Gef. C 50.8 H 10.2 N 6.9 Si 14.7

N-Trimethylsilyl-N-methyl-N'-diäthyl-thioharnstoff (XXIV; $R = CH_3$): Eine Mischung aus 29 g (0.20 Mol) *Trimethylsilyl-diäthyl-amin* und 15 g *Methylsenföl* wird 2 Stdn. auf 100° erhitzt, i. Vak. bei 80–100° Badtemperatur von flüchtigen Bestandteilen befreit und dann bei gutem Vakuum destilliert. Ausb. 32 g (74% d. Th.); farbloses Öl; Sdp._{0.15} 88°; n_D^{20} 1.5177.

$C_9H_{22}N_2Si$ (218.5) Ber. C 49.5 H 10.1 N 12.8 S 14.7 Si 12.8
Gef. C 48.9 H 9.9 N 12.9 S 15.1 Si 12.3

N-Trimethylsilyl-N-phenyl-N'-diäthyl-harnstoff (XXV; $R = C_6H_5$): Zu einer Lösung von 14.5 g (0.10 Mol) *Trimethylsilyl-diäthyl-amin* in 50 ccm Ligroin tropft man bei 40–50° unter

Kühlung 12 g *Phenylisocyanat*. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird die klare Reaktionslösung 30 Min. bei 60° gerührt und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand, 27 g gelbes Öl, wird i. Hochvak. destilliert. Ausb. 22 g (84% d. Th.); farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.1} 90°.

$C_{14}H_{24}N_2OSi$ (264.5) Ber. C 63.6 H 9.1 N 10.6 Si 10.6
Gef. C 63.8 H 9.3 N 10.9 Si 10.4

Analog erhält man durch Einwirkung von Äthylisocyanat auf Trimethylsilyl-diäthyl-amin den *N-Trimethylsilyl-N.N'.N'-triäthyl-harnstoff* (XXV; R = C₂H₅). Ausb. 70% d. Th.; farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.2} 54–56°; n_D^{20} 1.4480.

$C_{10}H_{24}N_2OSi$ (216.4) Ber. C 55.6 H 11.1 N 12.95 Gef. C 55.5 H 11.1 N 13.3

VI. Addition von Senfölen und Isocyanaten an Sulfenamide und Diaminomonosulfide

a) Addition von Senfölen an Sulfenamide

N-Pentachlorphenylsulfenyl-N-phenyl-N'.N'-dimethyl-thioharnstoff (XXVI; R = C₆Cl₅, R' = CH₃, R'' = C₆H₅): 16.3 g (0.05 Mol) *N.N-Dimethyl-pentachlorphenylsulfenamid* werden zusammen mit 6.8 g (0.05 Mol) *Phenylsenföl* in 75 ccm Waschbenzin 10 bis 15 Min. lang auf etwa 70° erhitzt. Die goldgelbe Lösung wird klar filtriert und i. Vak. eingedampft. Der kristalline Rückstand, auf Ton abgepreßt, liefert aus Essigester etwa 18 g (78% d. Th.) goldgelbe Kristalle mit Schmp. 98–99°.

$C_{15}H_{11}Cl_5N_2S_2$ (460.7) Ber. C 39.1 H 2.4 Cl 38.5 N 6.1 S 13.9
Gef. C 38.8 H 2.4 Cl 38.7 N 6.1 S 14.2

N-Pentachlorphenylsulfenyl-N-[4-äthoxy-phenyl]-N'.N'-dimethyl-thioharnstoff (XXVI; R = C₆Cl₅, R' = CH₃, R'' = 4-C₂H₅O·C₆H₄): 8.15 g (0.025 Mol) *N.N-Dimethyl-pentachlorphenylsulfenamid* und 4.48 g (0.025 Mol) *4-Äthoxy-phenylsenföl* werden in 70 ccm Essigester etwa 10 Min. lang auf etwa 50° erwärmt. Beim Kühlen der intensiv gelb gewordenen Lösung fallen gelbe Kristalle an, die abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 8 g (63% d. Th.), Schmp. 102–103°.

$C_{17}H_{15}Cl_5N_2OS_2$ (504.8) Ber. C 40.4 H 3.0 Cl 35.2 N 5.6 S 12.7
Gef. C 40.5 H 3.0 Cl 35.2 N 5.6 S 13.1

N-Pentachlorphenylsulfenyl-N-phenyl-N'.N'-[3-oxa-pentamethylen]-thioharnstoff (XXVI; R = C₆Cl₅, R' = -C₂H₄-O-C₂H₄-, R'' = C₆H₅): Ausb. 73% d. Th.; gelbe Kristalle; Schmp. 132°.

$C_{17}H_{13}Cl_5N_2OS_2$ (502.7) Ber. C 40.6 H 2.6 Cl 35.3 N 5.6 S 12.7
Gef. C 40.4 H 2.65 Cl 34.9 N 5.5 S 12.6

N-Phenylsulfenyl-N-[4-äthoxy-phenyl]-N'.N'-diäthyl-thioharnstoff (XXVI; R = C₆H₅, R' = C₂H₅, R'' = 4-C₂H₅O·C₆H₄): Ausb. 87% d. Th.; orangerotes Öl; n_D^{20} 1.6205.

$C_{19}H_{24}N_2OS_2$ (360.6) Ber. C 63.4 H 6.7 N 7.8 S 17.8
Gef. C 63.8 H 6.85 N 7.4 S 17.4

N-Phenylsulfenyl-N-[O.O-diäthyl-thiophosphoryl]-N'.N'-diäthyl-thioharnstoff (XXVI; R = C₆H₅, R' = C₂H₅, R'' = (C₂H₅O)₂P(S)-): 18.1 g (0.10 Mol) *N.N-Diäthyl-phenylsulfenamid* werden in 150 ccm Waschbenzin mit 21.2 g *O.O-Diäthyl-thiophosphorylsenföl* versetzt. Unter intensiver Gelbfärbung erwärmt sich die Lösung allmählich bis auf etwa 35–40°, wobei sich ein gelbes Öl abscheidet. Es wird abgetrennt, einmal mit Waschbenzin gewaschen und i. Ölpumpenvak. bis zur Entfernung des anhaftenden Lösungsmittels auf etwa 35–45° erwärmt. Ausb. 20 g (51% d. Th.); gelbes Öl; n_D^{20} 1.5631.

$C_{15}H_{25}N_2O_2PS_3$ (392.6) Ber. C 45.9 H 6.4 N 7.1 P 7.9 S 24.5
Gef. C 46.3 H 6.5 N 7.2 P 7.9 S 24.9

b) Addition von Senfölen an Diaminomonosulfide

N-Morpholinosulfenyl-N-phenyl-N'.N'-[3-oxa-pentamethylen]-thioharnstoff (XXVII; $R_2 = -C_2H_4-O-C_2H_4-$, $R' = C_6H_5$): 40.8 g (0.20 Mol) *Dimorpholino-monosulfid* werden in eine auf 50–70° erwärmte Lösung von 27 g (0.20 Mol) *Phenylsenföl* in 100 ccm Ligroin eingetragen. Durch entsprechende Kühlung wird die exotherme Reaktion in dem angegebenen Temperaturbereich gehalten. Man erhält zunächst eine klare gelbe Lösung, die noch etwa 1 Stde. bei etwa 60° nachgerührt wird. Dabei fallen gelbe Kristalle aus, die nach Abkühlen auf Raumtemperatur abgesaugt werden. Ausb. 60 g (88 % d. Th.); Schmp. 126°.

$C_{15}H_{21}N_3O_2S_2$ (339.5) Ber. C 53.1 H 6.2 N 12.4 O 9.45
Gef. C 53.0 H 6.1 N 11.9 O 9.6

N-Piperidinosulfenyl-N-phenyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff (XXVII; $R_2 = -CH_2-[CH_2]_3-CH_2-$, $R' = C_6H_5$): 20 g (0.10 Mol) *Dipiperidino-monosulfid* werden in 75 ccm Waschbenzin gelöst und nach Zugabe von 13.5 g (0.1 Mol) *Phenylsenföl* etwa 1 Stde. auf 60–70° erwärmt. Anschließend wird die gelbe, klare Lösung i. Vak. eingedampft, wobei ein gelbes, klares Öl zurückbleibt, das nach kurzer Zeit kristallisiert. Aus wenig Petroläther hellgelbe, bei 70° schmelzende Kristalle. Ausb. 32 g (96 % d. Th.).

$C_{17}H_{25}N_3S_2$ (335.6) Ber. C 60.9 H 7.5 N 12.5 S 19.1 Gef. C 60.8 H 7.7 N 12.3 S 19.1

N-Piperidinosulfenyl-N-[3.4-dichlor-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff (XXVII; $R_2 = -CH_2-[CH_2]_3-CH_2-$, $R' = 3.4-Cl_2 \cdot C_6H_3$): Ausb. 95 % d. Th.; gelbe Kristalle; Schmp. 88° (aus Leichtbenzin).

$C_{17}H_{23}Cl_2N_3S_2$ (404.5) Ber. C 50.5 H 5.7 Cl 17.6 N 10.4
Gef. C 50.5 H 5.6 Cl 17.65 N 10.35

N-Diäthylaminosulfenyl-N-methyl-N'.N'-diäthyl-thioharnstoff (XXVII; $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$): Ausb. 77 % d. Th.; gelbes Öl; Sdp._{0.1} 90°.

$C_{10}H_{23}N_3S_2$ (249.5) Ber. C 48.2 H 9.2 N 16.9 S 25.7 Gef. C 48.2 H 9.3 N 16.8 S 26.0

N-Morpholinosulfenyl-N-[O.O-diäthyl-thiophosphoryl]-N'.N'-[3-oxa-pentamethylen]-thioharnstoff (XXVII; $R_2 = -C_2H_4-O-C_2H_4-$, $R' = (C_2H_5O)_2P(S)-$): Ausb. 87 % d. Th.; hellgelbe Kristalle; Schmp. 80° (Leichtbenzin/Aceton 1 : 1).

$C_{13}H_{26}N_3O_4PS_3$ (415.6) Ber. C 37.6 H 6.3 N 10.1 P 7.5 S 23.1
Gef. C 38.2 H 6.3 N 10.2 P 7.5 S 23.0

c) Addition von Isocyanaten

N-Diäthylaminosulfenyl-N.N'.N'-triäthyl-harnstoff (XXVIII; $R = R' = C_2H_5$): Eine Mischung aus 17.6 g (0.10 Mol) *Bis-diäthylamino-monosulfid* und 15 g (Überschuß) *Äthylisocyanat* wird unter Rühren so erwärmt, daß die Temperatur des Gemisches nach 2 Stdn. etwa 80° erreicht hat. Man erhält dabei ein rotbraunes Öl, das i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit und fraktioniert wird. Ausb. 15 g (61 % d. Th.); hellgelbes Öl; Sdp._{0.1} 75°; n_D^{20} 1.4779.

$C_{11}H_{25}N_3OS$ (247.4) Ber. C 53.5 H 10.1 N 17.0 O 6.5 S 13.0
Gef. C 53.4 H 9.8 N 17.0 O 7.0 S 12.7

Addition von Phenylsenföl an Dimorpholinodisulfid: 23.6 g (0.10 Mol) *Dimorpholinodisulfid* und 13.5 g (0.10 Mol) *Phenylsenföl* werden in 150 ccm Toluol so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Danach wird etwa 20 Min. zum Sieden erhitzt und die grüngelbe Lösung anschließend i. Vak. eingedampft. Im Rückstand bleiben 37 g eines gelben, viskosen Öles, das nach längerer Zeit kristallisiert. Aus Essigester erhält man 25 g (67 % d. Th.) des *Thioharnstoffs* XXX in gelben Kristallen vom Schmp. 118°.

$C_{15}H_{21}N_3O_2S_3$ (371.6) Ber. C 48.5 H 5.7 N 11.3 S 25.9 Gef. C 48.4 H 5.8 N 10.9 S 25.5