

ECKHARD ALLENSTEIN und PETER QUIS<sup>1)</sup>**Halogenwasserstoff-Addukte organischer Rhodanide und Senföle**

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 30. Mai 1964)

Bei Umsetzung in absol. Äther bildete Methylrhodanid mit Chlor- und Bromwasserstoff Bis-Halogenwasserstoff-Addukte, während Phenylrhodanid nur Bromwasserstoff addierte. Die Auswertung des 3800–1475/cm-Bereichs der IR-Spektren ergab, daß sich Salze der Formel II gebildet hatten. Umsetzung von Methylsenföle mit Chlor- und Bromwasserstoff in absol. Äther ergab Mono-Halogenwasserstoff-Addukte, denen wir nach den IR-Spektren die zwitterionige Konstitution VI zuordnen. Vornehmlich die entsprechende Grenzformel IX b folgen wir auch für das 1:1-Addukt aus Methylsenföle und Äthanol, dem bisher die Konstitution IXa zugeschrieben wurde. Dagegen spricht das IR-Spektrum des 1:1-Addukts aus Methylisocyanat und Bromwasserstoff in Übereinstimmung mit der bisherigen Annahme für Vorliegen des *N*-Methyl-carbamidsäurebromids (X). Bei der Umsetzung von Methylsenföle mit flüssigem Bromwasserstoff bildete sich im allgemeinen ein Gemisch der isomeren Formen VI und VII.

Es ist bereits lange bekannt, daß Nitrile zwei Moll. Halogenwasserstoff addieren<sup>2,3)</sup>. Im allgemeinen sind nur mit Brom- und Jodwasserstoff bei Raumtemperatur stabile, jedoch sehr feuchtigkeitsempfindliche Addukte isolierbar, deren Konstitution (I) erst in neuerer Zeit geklärt wurde<sup>4,5)</sup>. Hiernach war zu vermuten, daß auch Alkyl- und Arylrhodanide Bis-Halogenwasserstoff-Addukte der entsprechenden Konstitution (II)



X = Halogen

bilden würden. Da über derartige Verbindungen bisher noch nicht berichtet worden ist, haben wir versucht, Chlor- und Bromwasserstoff-Addukte des Methyl- und Phenylrhodanids darzustellen und deren Konstitution IR-spektroskopisch zu klären.

In diesem Zusammenhang lag es nahe, auch Halogenwasserstoff-Addukte von Senfölen darzustellen und IR-spektroskopisch zu untersuchen. Mono-Chlorwasserstoff-Addukte von Senfölen wurden bisher als im allgemeinen nicht isolierbare Zwischenprodukte<sup>6)</sup> der Konstitution III bei der Darstellung von Senfölen aus primären Ami-

1) P. QUIS, Teil der Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

2) A. GAUTIER, Liebigs Ann. Chem. **142**, 289 [1867].

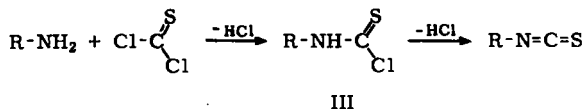
3) C. ENGLER, Liebigs Ann. Chem. **149**, 297 [1869].

4) F. KLAGES und W. GRILL, Liebigs Ann. Chem. **594**, 21 [1955].

5) E. ALLENSTEIN und A. SCHMIDT, Spektrochim. Acta [London] **20**, 1451 [1964].

6) Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 790, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

nen und Thiophosgen vermutet<sup>7)</sup>. Nur bei der Umsetzung von Anilin mit Thiophosgen konnte eine Verbindung abgefangen werden, die für das *N*-Phenyl-thiocarbamidsäurechlorid (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) gehalten wurde<sup>8)</sup>.

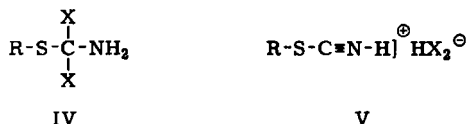


#### HALOGENWASSERSTOFF-ADDUKTE DES METHYL- UND PHENYLRHODANIDS

Aus einer absol. äther. Methylrhodanid-Lösung schieden sich beim Einleiten trockenen Chlorwasserstoffs bei 0° kleine, farblose Nadeln ab, die sich jedoch beim Trocknen i. Vak. rückstandslos in Methylrhodanid und Chlorwasserstoff zersetzten. Phenylrhodanid ergab mit Chlorwasserstoff in absol. Äther selbst bei -78° keine Additionsverbindung. Die untersuchten Rhodanide verhalten sich hiernach gegenüber Chlorwasserstoff ganz ähnlich wie die entsprechenden Nitrile, von denen auch nur das Acetonitril ein unterhalb von +6° thermisch stabiles Bis-Chlorwasserstoff-Addukt bildet<sup>9,10)</sup>.

Dagegen schieden sich beim Einleiten trockenen Bromwasserstoffs in absol. äther. Methyl- und Phenylrhodanid-Lösungen langsam feinkristalline, farblose Niederschläge ab, die sich beide i. Vak. ohne wesentliche Zers. trocknen ließen. In Wasser trat Dissoziation in Bromwasserstoff und Methyl- bzw. Phenylrhodanid ein, und die Analysen ergaben, daß sich in beiden Fällen Bis-Bromwasserstoff-Addukte gebildet hatten. Ein entsprechendes Bis-Deuteriumbromid-Addukt erhielten wir durch Umsetzung von Methylrhodanid mit Deuteriumbromid in absol. Äther. An IR-Spektren seien diejenigen des Bis-Bromwasserstoff- (Abbild. 1) und des Bis-Deuteriumbromid-Addukts (Abbild. 2) des Methylrhodanids wiedergegeben.

Außer der eingangs genannten Formel II sind für die Bis-Halogenwasserstoff-Addukte organischer Rhodanide noch die beiden Konstitutionsmöglichkeiten IV und V zu diskutieren. IV entspricht der früher von O. WALLACH<sup>11)</sup> und H. BILTZ<sup>12)</sup> sowie



noch in neuerer Zeit von L. E. HINKEL und G. N. TREHARNE<sup>10)</sup>, die Form V der von A. HANTZSCH<sup>13)</sup> für die Bis-Halogenwasserstoff-Addukte der Nitrile angenommenen Konstitution.

Zwischen den drei Konstitutionsmöglichkeiten II, IV und V kann bereits auf Grund weniger charakteristischer Absorptionsbanden der IR-Spektren unterschieden wer-

7) B. RATHKE, Liebigs Ann. Chem. **167**, 218 [1873].

8) G. M. DYSON und H. J. GEORGE, J. chem. Soc. [London] **125**, 1702 [1924].

9) G. J. JANZ und S. S. DANYLUK, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3850 [1959].

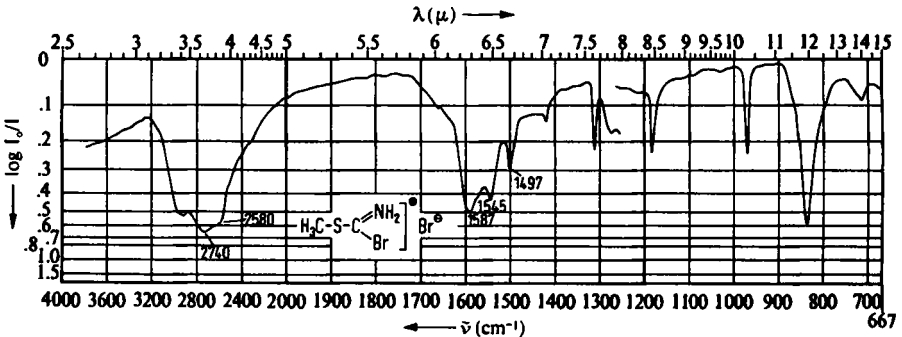
10) L. E. HINKEL und G. N. TREHARNE, J. chem. Soc. [London] **1945**, 866.

11) Liebigs Ann. Chem. **184**, 1 [1876].

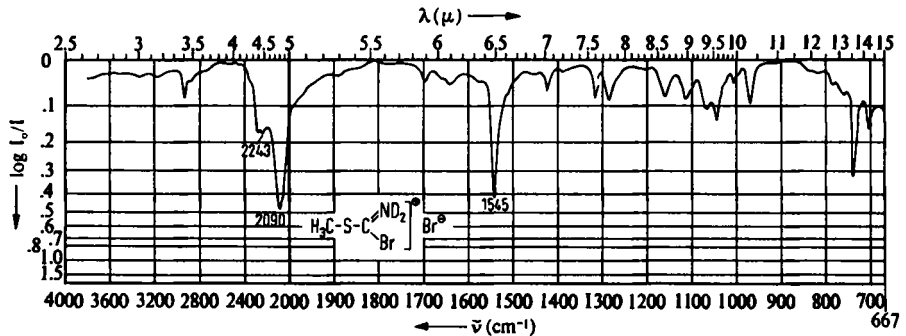
12) Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 2533 [1892].

13) Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 667 [1931].

den. V sollte im Gegensatz zu den beiden anderen Konstitutionen die charakteristische asymm. Valenzabsorption der Rhodangruppe zwischen 2000 und 2300/cm zeigen. Da in den IR-Spektren der Bis-Bromwasserstoff-Addukte in diesem Bereich keine Banden auftreten, kann V ausgeschlossen werden. Von den verbleibenden Möglichkeiten sollte IV im Bereich von etwa 1500 bis 1700/cm die  $\delta_{\text{NH}_2}$ -Deformationsabsorption der primären Aminogruppe als einzige Bande zeigen, die zudem bei *N*-Deuterierung, d. h. im Bis-Deuteriumbromid-Addukt, um etwa 400/cm langwellig verschoben sein und damit aus dem genannten Bereich verschwinden sollte. Im Gegensatz dazu ist bei Vorliegen von II im gleichen Bereich neben der  $\delta_{\text{NH}_2}$  eine  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  der Imidiumgruppe als zweite Bande zu erwarten, die bei *N*-Deuterierung nicht aus dem genannten Bereich verschoben werden dürfte.



Abbild. 1. IR-Spektrum des Addukts von 2 Moll. HBr an Methylrhodanid



Abbild. 2. IR-Spektrum des Addukts von 2 Moll. DBr an Methylrhodanid

Im IR-Spektrum des 1:2-Addukts aus Methylrhodanid und Bromwasserstoff (Abbild. 1) treten im Intervall 1490–1700/cm drei Absorptionsbanden bei 1587, 1545 und 1497/cm auf. Bei der Bande 1545/cm dürfte es sich um einen Kombinationsston der asymm. und symm.  $\nu_{\text{C}-\text{S}-\text{C}}$  handeln, die bei 837 und 710/cm absorbieren. Die beiden übrigen Banden in diesem Bereich bei 1587 und 1497/cm sind dann in Übereinstimmung mit den Erwartungen für II der  $\delta_{\text{NH}_2}$ - und der  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung zuzuordnen. Eine weitergehende Zuordnung dieser Absorptionen ist wegen der starken Kopp-

lung der beiden gleichrassigen Schwingungen ähnlicher Energie nicht möglich<sup>5)</sup>. Außerdem wird das Vorliegen der Form II dadurch bestätigt, daß das IR-Spektrum des Bis-Deuteriumbromid-Addukts (Abbild. 2) im gleichen Bereich nur noch eine Bande bei 1545/cm aufweist, bei der es sich um die  $\nu_{C-N}$  handelt. Schließlich treten im IR-Spektrum des 1 : 2-Addukts aus Phenylrhodanid und Bromwasserstoff im Bereich 1500–1700/cm in Übereinstimmung mit den Erwartungen für II neben der asymm. Valenzabsorption des aromatischen Ringes bei 1569/cm<sup>14)</sup> zwei Absorptionsbanden bei 1616 und 1535/cm auf.

Tab. 1. Zuordnung der IR-Absorptionsbanden der Bis-Bromwasserstoff- und Bis-Deuteriumbromid-Addukte des Acetonitrils<sup>5)</sup> sowie des Methyl- und Phenylrhodanids im Wellenzahlenbereich 3800–1475/cm.

Kationen der Bromide					
$\nu_{CH_3}$	2995 s–m 2915 s–m	2995 s–m 2925 s–m	2960 Sch 2920 st	2954 s ?	? 2914 m–st
$\nu_{NH_2}/ND_2$	2765 sst 2565 s–m	2214 m 2104 sst	2740 sst 2580 Sch	2243 m 2090 sst	2720 sst 2580 Sch
$\nu_{C=N}/\delta_{NH_2}$	1664 st 1531 s–m	1626 st	1587 st–sst 1497 m	1545 sst	1616 m–st 1535 Sch
Kombinationston	–	–	1545 st	–	–
$\nu_{C_6}$ arom.	–	–	–	–	1569 sst 1475 Sch

Auch Lage und Form der NH-Valenzabsorptionen sprechen für das Vorliegen der Bis-Bromwasserstoff-Addukte organischer Rhodanide in Form II. Ebenso wie in den IR-Spektren der Bis-Bromwasserstoff-Addukte von Nitrilen, für die die Formel I als Carbonimidiumsäurebromid-bromide gesichert ist<sup>5,15)</sup>, treten auch hier breite und wenig strukturierte NH-Valenzabsorptionen in sehr langwelliger Lage zwischen 2550 und 2800/cm auf (Abbild. 1, Tab. 1). Diese Analogie zeigt, daß auch bei den Bis-Bromwasserstoff-Addukten der Rhodanide Salze vorliegen, in denen zwischen den Imidiumgruppen der Kationen als Protonen-Donatoren und den Bromid-Anionen als Elektronen-Donatoren in festem Zustand ausgeprägte Wasserstoff-Brückenbindungen bestehen. Imidiumgruppen scheinen infolge der  $sp^2$ -Hybridisierung des Stickstoffs relativ stark polare N–H-Bindungen zu besitzen und deshalb als starke Protonen-Donatoren in Wasserstoff-Brückenbindungen wirksam werden zu können. Sicher wird diese Eigenschaft durch die induktive Wirkung des nahen Halogen-Substituenten im Kation noch verstärkt.

<sup>14)</sup> Als symm. Valenzabsorption des aromatischen Ringes wurde eine Schulter bei 1475/cm zugeordnet, da wir die entsprechenden Absorptionen im IR-Spektrum des Phenylrhodanids bei 1579 und 1477/cm in ähnlicher Lage fanden.

<sup>15)</sup> E. ALLENSTEIN und A. SCHMIDT, unveröffentlicht.

## HALOGENWASSERSTOFF-ADDUKTE DES METHYLSENFÖLS

Beim Einleiten trockenen Chlorwasserstoffs in eine Lösung von Methylsenföl in Methylenchlorid bei  $-78^\circ$  schied sich in geringen Mengen ein farbloser Niederschlag ab, der sich jedoch beim Anwärmen der Lösung noch unterhalb Raumtemperatur wieder auflöste. In flüssigem, wasserfreiem Chlorwasserstoff fand bei etwa  $-85^\circ$  eine langsame Umsetzung des Methylsenföls unter Bildung eines bei Raumtemperatur stabilen, farblosen Pulvers statt, das aus Methylsenföl und Chlorwasserstoff im Molverhältnis 1 : 1 bestand.

Durch Umsetzung von Methylsenföl mit flüssigem, wasserfreiem Bromwasserstoff bei etwa  $-67^\circ$  oder mit Bromwasserstoff in äther. Lösung bei  $0^\circ$  wurden ebenfalls farblose, feinteilige Reaktionsprodukte erhalten, die Methylsenföl und Bromwasserstoff im Molverhältnis 1 : 1 enthielten.

Phenylsenföl bildete mit flüssigem Bromwasserstoff bei  $-67^\circ$  ein zitronengelbes Mono-Bromwasserstoff-Addukt, dessen hohe Bromwasserstoff-Tension bei Raumtemperatur jedoch eine IR-spektroskopische Untersuchung unmöglich machte. Die Umsetzung in absol. äther. Lösung führte nicht zur Abscheidung eines Niederschlags, selbst wenn bei  $-78^\circ$  gearbeitet wurde.

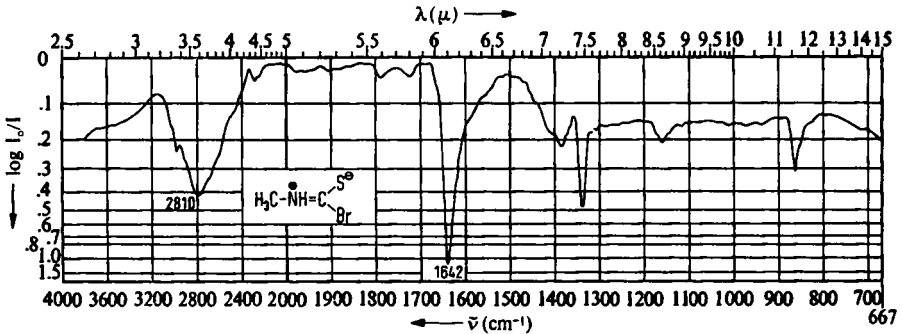
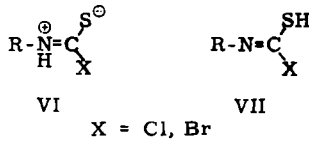
Den IR-Spektren der Mono-Halogenwasserstoff-Addukte des Methylsenföls war zu entnehmen, daß sich je nach Darstellungsbedingungen zwei isomere Formen des Bromwasserstoff-Addukts gebildet hatten. Die eine reine Form entstand bei der Umsetzung in absol. äther. Lösung. Ihr IR-Spektrum (Abbild. 3) ist dem des Mono-Chlorwasserstoff-Addukts so ähnlich, daß auf die gleiche Konstitution beider Verbindungen geschlossen werden kann. Hingegen zeigten die IR-Spektren der mit flüssigem Bromwasserstoff erhaltenen Addukte im allgemeinen, neben den Banden der zuvor erwähnten Form, noch eine Reihe weiterer Absorptionen, wobei das Intensitätsverhältnis der beiden Bandengruppen von Präparat zu Präparat variierte. Nur einmal konnten wir ein Reaktionsprodukt isolieren, dessen IR-Spektrum nur noch die Banden einer in diesem Fall offenbar reinen, zweiten isomeren Form zeigte (Abbild. 4). Trotz vieler Versuche gelang es uns bisher jedoch nicht, die Darstellung der reinen, zweiten Form des 1 : 1-Addukts aus Methylsenföl und Bromwasserstoff zu reproduzieren.

Lägen die Mono-Halogenwasserstoff-Addukte des Methylsenföls der bisherigen Annahme entsprechend als *N*-Methyl-thiocarbamidsäurehalogenide (III) vor, dann dürften im Bereich 1500–1700/cm der IR-Spektren keine Absorptionen von Eigenschwingungen zu beobachten sein. Die  $\delta_{\text{NH}}$  sek. Aminogruppen liegen mit geringer Intensität in längerwelligem Gebiet (1300–1400/cm), und im Gegensatz zu den Valenzabsorptionen von C=C- und C=N-Bindungen ist die  $\nu_{\text{C=S}}$  infolge der größeren Masse des Schwefels ebenfalls erheblich längerwellig zwischen 1000 und 1200/cm zu erwarten<sup>16)</sup>.

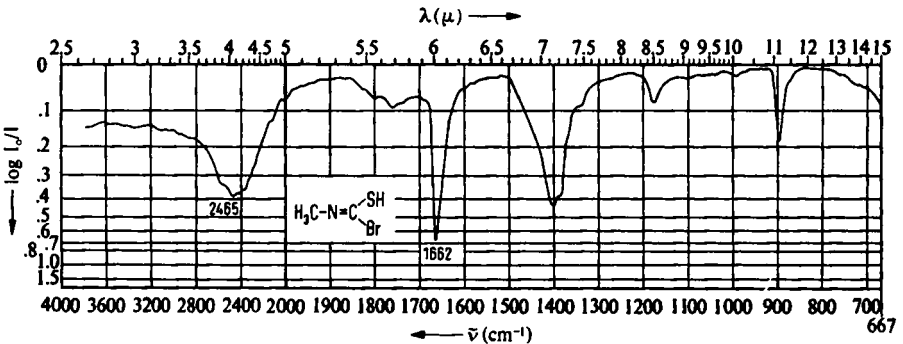
Alle aufgenommenen IR-Spektren der Mono-Chlor- und Mono-Bromwasserstoff-Addukte des Methylsenföls (Tab. 2, Abbild. 3 und 4) zeigen aber im Intervall 1500 bis 1700/cm jeweils eine intensive Bande bei 1642 bzw. 1662/cm, bei der es sich unserer Ansicht nach nur um die Absorption einer C=N-Valenzschwingung handeln kann.

<sup>16)</sup> C. N. R. RAO und R. VENKATAVAGHAVAN, Spectrochim. Acta [London] 18, 541 [1962].

Unter dieser Voraussetzung kommen für die Beschreibung der Konstitution der Additionsverbindungen durch die jeweils bevorzugte mesomere Grenzstruktur nur die beiden Formeln VI und VII in Frage.



Abbild. 3. IR-Spektrum des Addukts von 1 Mol. HBr an Methylenöl, dargestellt in absol. Äther

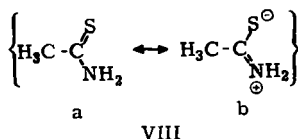


Abbild. 4. IR-Spektrum des Addukts von 1 Mol. HBr an Methylenöl, dargestellt mit flüssigem, wasserfreiem Bromwasserstoff

Das IR-Spektrum des aus absol. äther. Lösung dargestellten Mono-Bromwasserstoff-Addukts (Abbild. 3) mit einer sehr intensiven  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  bei 1642/cm zeigt eine breite und intensive Bande mit einem Maximum bei 2810/cm als weitere, für die Konstitution charakteristische Absorption. Aus der Form der Bande läßt sich entnehmen, daß es sich nicht um die symm.  $\nu_{\text{CH}_3}$  handelt, deren asymm. Schwingung mit geringer Intensität bei 2976/cm absorbiert. Vielmehr dürfte es sich um eine durch Wasserstoff-Brückenbindungen verbreiterte und stark langwellig verschobene NH-Valenzabsorption handeln. Die Additionsverbindung liegt demnach offenbar vornehmlich in der

zwitterionigen Form VI vor. Dasselbe gilt für das Mono-Chlorwasserstoff-Addukt, in dessen IR-Spektrum die  $\nu_{C=N}$  ebenfalls bei 1642/cm und die breite  $\nu_{NH}$  bei 2736/cm beobachtet werden.

Für die Existenz derartiger zwitterioniger Strukturen sprechen auch Untersuchungsergebnisse von W. KUTZELNIGG und R. MECKE<sup>17)</sup> sowie von K. A. JENSEN<sup>18)</sup>, nach denen beim Thioacetamid VIII nicht die bisher angenommene Form a, sondern die zwitterionige Form b überwiegen dürfte.



Im IR-Spektrum der zweiten isomeren Form des Mono-Bromwasserstoff-Addukts des Methylsulfols, die bei der Umsetzung in flüssigem Bromwasserstoff meistens im Gemisch mit VI entsteht, ist die  $\nu_{C=N}$  bei 1662/cm die intensivste Bande im Natriumchlorid-Bereich, jedoch fehlt die  $\nu_{NH}$  in der Nähe von 2800/cm. Dafür tritt aber unterhalb des Bereichs der SH-Valenzschwingungen, die zwischen 2500 und 2600/cm in Form scharfer Banden absorbieren, eine breite Bande mit einem Maximum bei 2465/cm auf. Hierbei dürfte es sich um eine durch schwache Wasserstoff-Brückenbindungen etwas langwellig verschobene, aber vor allem stark verbreiterte SH-Valenzabsorption handeln. Obwohl S—H-Bindungen im allgemeinen nicht als Protonen-Donatoren wirken, ist in einer Reihe von Arbeiten doch über derartige Wasserstoff-Brückenbindungen berichtet worden<sup>17,19–22)</sup>. Dabei wurde in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen zumeist nur eine geringe langwellige Verschiebung, jedoch eine charakteristische Verbreiterung der  $\nu_{SH}$  beobachtet. Die zweite isomere Form des 1:1-Addukts aus Methylsulfol und Bromwasserstoff besitzt demnach offenbar bevorzugt Konstitution VII.

Aus Lage und Form der  $\nu_{NH}$  und  $\nu_{SH}$  in den IR-Spektren von VI (Abbild. 3) und VII (Abbild. 4) kann geschlossen werden, daß besonders die methylsubstituierte Imidium-Gruppierung von VI, in geringerem Maße aber auch die Enthiol-Gruppierung von VII als Protonen-Donatoren in Wasserstoff-Brückenbindungen wirksam sind. Aus sterischen Gründen sind intramolekulare Brückenbindungen wenig wahrscheinlich. Es ist daher anzunehmen, daß die Moleküle VI und VII im festen Zustand über intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen assoziiert sind. Da die IR-Spektren nur Rückschlüsse über die jeweiligen Protonen-Donatoren zulassen, ist die Form dieser Assoziationen hier nicht zu klären. Über die Protonen-Akzeptoren (Elektronen-Donatoren) können nur Vermutungen geäußert werden. So erscheinen uns z. B. bei der Assoziation der Moleküle VI  $N^\ominus-H \cdots S^\ominus$ -Brücken am wahrscheinlichsten, die auch bereits von W. KUTZELNIGG und R. MECKE<sup>17)</sup> bei der Assoziation der zwitter-

<sup>17)</sup> Spectrochim. Acta [London] 17, 530 [1961].

<sup>18)</sup> Acta chem. scand. 17, 551 [1963].

<sup>19)</sup> W. GORDY und S. C. STANFORD, J. Amer. chem. Soc. 62, 497 [1940].

<sup>20)</sup> A. A. BURROWS und L. HUNTER, J. chem. Soc. [London] 1952, 4118.

<sup>21)</sup> A. MENEFFEE, D. ALFORD und C. B. SCOTT, J. chem. Physics 25, 370 [1956].

<sup>22)</sup> G. ALLEN und R. O. COLCLOUGH, J. chem. Soc. [London] 1957, 3912.



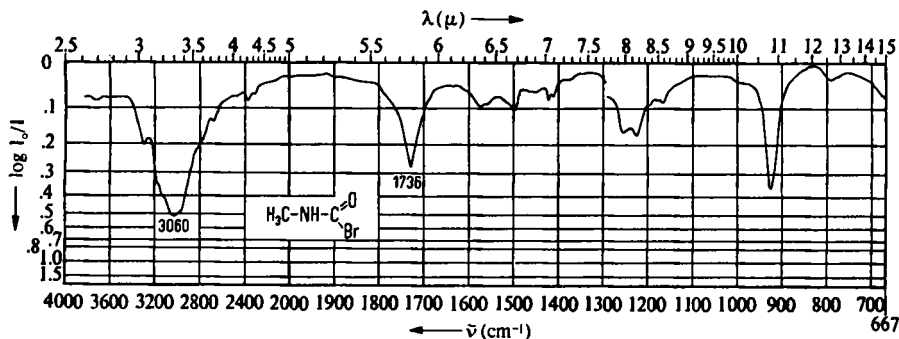


Tab. 2. Zuordnung der IR-Absorptionsbanden der Addukte aus 1 Mol. HCl, HBr bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH und Methylsenföl im Wellenzahlenbereich 3800–1500/cm

Zuordnung	$\text{Cl}-\overset{\ominus}{\text{S}}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{NH}^{\oplus})-\text{CH}_3$	$\text{Br}-\overset{\ominus}{\text{S}}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{NH}^{\oplus})-\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\ominus}{\text{S}}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{NH}^{\oplus})-\text{CH}_3$	$\text{Br}-\overset{\ominus}{\text{S}}-\text{C}(\text{NH}^{\oplus})-\text{CH}_3$
$\nu_{\text{CH}}$	2920 Sch	2976 s-m	2970 m	?
$\nu_{\text{NH}}$	2736 m b	2810 st b	3270 st	—
$\nu_{\text{SH}}$	—	—	—	2465 st b
$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	1642 st	1642 sst	1535 sst	1662 sst

geschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu weist die langwellige Verschiebung der  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  im IR-Spektrum des Äthanol-Addukts darauf hin, daß am Bindungszustand dieses Moleküls neben IXb noch weitere mesomere Grenzstrukturen nicht unwesentlich beteiligt sind, wobei unseres Erachtens besonders der Form IXc ein größeres Gewicht zukommen dürfte. Die im Vergleich zu den Halogenen geringere Elektronegativität der Äthoxygruppe dürfte bereits infolge Verringerung der induktiven Wirkung zu einer geringeren Polarität der N–H-Bindung und damit zu einer Minderung des Protonen-Donator-Charakters der Imidium-Gruppierung führen. Im gleichen Sinne muß sich auch die Verringerung des Doppelbindungs-Charakters der CN-Bindung infolge Resonanz auswirken, die einen geringeren Imidium-Charakter des Stickstoffs bewirkt. Beide Effekte dürften in Übereinstimmung mit den IR-spektroskopischen Beobachtungen die Tendenz zur Assoziation der Moleküle über Wasserstoff-Brückenbindungen erheblich beeinträchtigen.

In diesem Zusammenhang war es auch von Interesse, die Konstitution der Mono-Halogenwasserstoff-Addukte organischer Isocyanate IR-spektroskopisch zu überprüfen. Mono-Chlorwasserstoff-Addukte des Methyl- und Phenylisocyanats sind bereits von W. HENTSCHEL<sup>24)</sup> sowie von L. GATTERMANN und G. SCHMIDT<sup>25)</sup> beschrie-

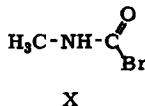


Abbild. 6. IR-Spektrum des N-Methyl-carbaminsäurebromids (X)

<sup>24)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1178 [1885].

<sup>25)</sup> Liebigs Ann. Chem. **244**, 34 [1888].

ben worden. Durch Umsetzung von Methylisocyanat mit Bromwasserstoff in trockenem Methylenchlorid erhielten wir ein farbloses, kristallines Mono-Bromwasserstoff-Addukt als Niederschlag, das bei Aufnahme in Hostaflon- (3800—1325/cm) und Nujolöl (1325—632/cm) vorstehendes IR-Spektrum (Abbild. 6) ergab. Bei der intensivsten Bande im Natriumchlorid-Bereich bei 1736/cm kann es sich nur um eine  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  handeln. Außerdem wird eine durch Wasserstoff-Brückenbindungen langwellig verschobene  $\nu_{\text{NH}}$  bei 3060/cm beobachtet. Es handelt sich demnach bei der Additionsverbindung in Übereinstimmung mit der bisherigen Annahme um das *N*-Methylcarbamidsäurebromid (X).



Wir danken Herrn Professor Dr. J. GOUBEAU für sein Interesse an dieser Arbeit und für seine großzügige Unterstützung und sind außerdem der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für apparative Hilfe und für die Gewährung eines Stipendiums sehr zu Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *S*-Methyl-thiocarbimidiumsäurebromid-bromid (II,  $R = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{Br}$ ): In eine Lösung von 0.30 g *Methylrhodanid* in 40 ccm absol. Äther wurde bei 0° *Bromwasserstoff* eingeleitet, der zuvor zur Trocknung durch einen  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Turm geleitet worden war. Hierbei fiel aus der Lösung langsam ein farbloser, feinteiliger Niederschlag aus, der i. Vak. (Quecksilber-Diffusionspumpe) getrocknet wurde. Die Analyse erfolgte, wie auch bei allen anderen Halogenwasserstoff-Addukten von Rhodaniden und Senfölen, durch argentometrisch-potentiometrische Titration der stark sauer reagierenden Hydrolysate und durch gravimetrische Schwefelbestimmung als  $\text{BaSO}_4$  nach Oxydation mit Natriumperoxyd (WURZSCHMITT).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{BrNS}]\text{Br}$  (235.0) Ber. Br 68.02 S 13.65 Gef. Br 68.63 S 13.58

IR-Spektrum im NaCl-Bereich<sup>26)</sup>: 2960 Sch, 2920 st, 2740 sst, 2580 Sch, 1587 st—sst, 1545 st, 1497 m, 1415 s, 1311 m—st, 1182 m—st, 972 m—st, 837 sst, 710 s.

2. [*N,N*- $d_2$ ]*S*-Methyl-thiocarbimidiumsäurebromid-bromid (entspr. II): Die Darstellung erfolgte wie vorstehend, nur wurde anstelle von Bromwasserstoff trockenes *Deuteriumbromid* verwandt.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_2\text{BrNS}]\text{Br}$  (237.0) Ber. Br 67.45 Gef. Br 67.80

IR-Spektrum im NaCl-Bereich<sup>26)</sup>: 2954 s, 2243 m, 2090 sst, 1545 sst, 1415 s, 1314 s, 1285 s, 1159 s, 1111 s, 1067 Sch, 1043 s—m, 970 s—m, 737 st, 703 s, 644 m—st.

3. *S*-Phenyl-thiocarbimidiumsäurebromid-bromid (II,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $X = \text{Br}$ ): Die Darstellung erfolgte in Analogie zu 1. unter Verwendung einer Lösung von 0.20 g *Phenylrhodanid* in 40 ccm absol. Äther. Beim Trocknen i. Vak. (Quecksilber-Diffusionspumpe) wird ein Druck von  $10^{-3}$  Torr nicht erreicht. Offensichtlich ist die HBr-Tension der Verbindung größer, wie auch die analytische Zusammensetzung eines einige Zeit i. Vak. getrockneten Präparats zeigt.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{BrNS}]\text{Br}$  (297.0) Ber. Br 53.81 S 10.79 Gef. Br 52.20 S 11.10

IR-Spektrum im NaCl-Bereich<sup>26)</sup>: 2914 m—st, 2720 sst, 1616 m—st, 1569 sst. 1535 Sch, 1475 Sch, 1466 m, 1439 m, 1299 s, 1176 Sch, 1161 st, 993 s, 889 m, 803 st, 748 sst, 695 m, 678 m, 659 m.

<sup>26)</sup> Die Aufnahmen erfolgten im Bereich 3800—1325/cm mit Hostaflon- und im Bereich 1325—632/cm mit Nujolöl-Pasten mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 mit einem NaCl-Prisma.

4. *N*-Methyl-thiocarbamidssäurechlorid (VI,  $R = CH_3$ ,  $X = Cl$ ): Auf getrocknetes *Methylsenfö*l wurde mehrmals trockener *Chlorwasserstoff* aufkondensiert und unter Rühren (Magnetrührer) verdampft. Bei der Siedetemperatur des Chlorwasserstoffs zerfielen die durchsichtigen Kristalle des *Methylsenfö*ls langsam zu einem feinteiligen, farblosen Pulver, das sich als sehr hydrolysenempfindlich erwies.

$C_2H_4ClNS$  (109.6) Ber. Cl 32.36 S 29.26 Gef. Cl 32.56 S 29.11

IR-Spektrum im NaCl-Bereich<sup>26)</sup>: 2920 Sch, 2736 m b, 1642 st, 1374 ss, 1328 m—st, 1165 m, 892 sst.

5. *N*-Methyl-thiocarbamidssäurebromid (VI,  $R = CH_3$ ,  $X = Br$ ): In eine Lösung von 0.30 g *Methylsenfö*l in 50 ccm absol. Äther wurde bei 0° trockener *Bromwasserstoff* eingeleitet, wobei ein farbloser, feinteiliger und sehr hydrolysenempfindlicher Niederschlag ausfiel.

$C_2H_4BrNS$  (154.0) Ber. Br 51.88 S 20.82 Gef. Br 51.14 S 21.02

IR-Spektrum im NaCl-Bereich<sup>26)</sup>: 2976 s—m, 2810 st b, 1642 sst, 1383 s, 1338 m, 1161 s—m, 864 m.

6. *Isomere*ngemisch des 1:1-Adduktes aus *Methylsenfö*l und *Bromwasserstoff* (VI und VII:  $R = CH_3$ ,  $X = Br$ ): Die Darstellung erfolgte wie bei 4., nur unter Verwendung von Bromanstelle von Chlorwasserstoff.

$C_2H_4BrNS$  (154.0) Ber. Br 51.88 S 20.82 Gef. Br 51.57 S 20.93

Im allgemeinen stellten die IR-Spektren die Summe der Spektren des *N*-Methyl-thiocarbamidssäurebromids (VI) und einer weiteren isomeren Form VII dar. Nur in einem Fall gelang es, das reine Isomere VII zu isolieren, das im NaCl-Bereich folgendes IR-Spektrum<sup>26)</sup> zeigte: 2465 st b, 1662 sst, 1401 st, 1387 s—m, 1174 s, 896 m. Versuche, durch längere Behandlung des Reaktionsprodukts mit flüssigem Bromwasserstoff, durch Temperung bei 50° oder durch UV-Bestrahlung die Darstellung des reinen Isomeren VII zu reproduzieren, führten zu keinem Erfolg.

7. *N*-Methyl-äthylthioncarbamid (IX): Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von J. F. HARRIS JR.<sup>27)</sup>. Sdp.<sub>10</sub> 93°.

$C_4H_9NOS$  (119.2) Ber. C 40.31 H 7.61 S 26.90 Gef. C 40.92 H 7.60 S 26.61

IR-Spektrum im NaCl-Bereich (Kapillarschicht): 3270 st, 2970 m, 1535 sst, 1444 m, 1369 st, 1358 st, 1295 s, 1220 st—sst, 1161 m, 1142 m—st, 1108 Sch, 1055 st, 1016 m—st, 893 s—m, 803 ss.

8. *N*-Methyl-carbamidssäurebromid (X): In eine Lösung von 0.30 g *Methylisocyanat* in 50 ccm trockenem Methylenchlorid wurde bei -78° bis zur Sättigung *Bromwasserstoff* eingeleitet. Es fiel ein feinteiliger, farbloser Niederschlag, der in der Kälte abfiltriert und i. Vak. (Quecksilber-Diffusionspumpe) getrocknet wurde.

$C_2H_4BrNO$  (138.0) Ber. Br 57.92 Gef. Br 57.48

IR-Spektrum im NaCl-Bereich<sup>26)</sup>: 3349 s, 3060 st, 1736 sst, 1502 s, 1422 s—m, 1253 m, 1219 m, 966 Sch, 919 st—sst.

<sup>27)</sup> J. Amer. chem. Soc. **82**, 155 [1960].