

Ulrich Hasserodt *)

Zur Chemie der Schwefelchloride, II¹⁾

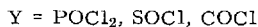
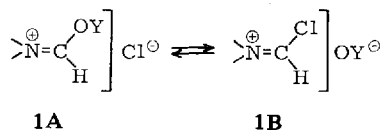
Die Reaktion von Schwefeldichlorid, Dischwefeldichlorid und Sulfurylchlorid mit (Thio)Amiden zu (Thio)Carbaminsäurechloriden und Senfölen

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven/Siegbreis
(Eingegangen am 6. Juli 1967)

Schwefeldichlorid vermag *N,N*-disubstituierte Formamide bzw. Thioformamide zu Carbaminsäure- bzw. Thiocarbaminsäurechloriden zu chlorieren. Dagegen reagiert Dischwefeldichlorid nur mit Thioformamiden. Sulfurylchlorid chloriert disubstituierte Formamide unter SO₂-Abspaltung zu Carbaminsäurechloriden, während Thiocarbaminsäurechloride auf diesem Wege nicht erhältlich sind. Zusatz von Basen beschleunigt die Reaktionen so, daß sie bei Raumtemperatur in wenigen Minuten ablaufen. Salzartige Verbindungen analog denen, die bei der *Vilsmeier-Haack*-Synthese auftreten, werden als Zwischenverbindungen angenommen. In ähnlicher Weise werden *N*-substituierte Thioamide durch Schwefeldichlorid und Dischwefeldichlorid zu Senfölen oxydiert.

Die Natur der salzartigen Verbindungen aus *N,N*-disubstituierten Formamiden und Säurechloriden, wie insbesondere COCl₂ und POCl₃, ist noch nicht eindeutig geklärt. Seit der Veröffentlichung der Aldehydsynthese durch *Vilsmeier* und *Haack*²⁾ haben jene Verbindungen jedoch ein stetes Interesse beansprucht, und die Diskussion ihrer Struktur zieht sich bis in die neueste Literatur. Dabei blieb vor allem offen, ob der Säurechloridrest Y im Anion oder Kation verankert ist.

Da sich sowohl starke Hinweise für das Vorliegen der Form **1A**³⁾ als auch der Form **1B**⁴⁾ erbringen lassen, erscheint zur Zeit die bereits geäußerte Vermutung⁵⁾, daß beide Formen in einem Gleichgewicht vorliegen, am plausibelsten.



*) Neue Anschrift: Deutsche Shell AG, 2 Hamburg 36, Alsterufer 4–5.

¹⁾ I. Mitteil.: *U. Hasserodt*, Chem. Ber. **100**, 1482 (1967).

²⁾ *A. Vilsmeier* und *A. Haack*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 121 (1927).

³⁾ *Ch. Jutz*, Chem. Ber. **91**, 850 (1958); *H. Bredereck*, *R. Gompper*, *K. Klemm* und *H. Rempfer*, Chem. Ber. **92**, 837 (1959).

⁴⁾ ^{4a)} *H. Lorenz* und *R. Wizinger*, Helv. chim. Acta **28**, 600 (1945); ^{4b)} *H.-A. Lehmann*, *Ch. Ringel* und *V. Költzsch*, Z. Chem. **5**, 313 (1965).

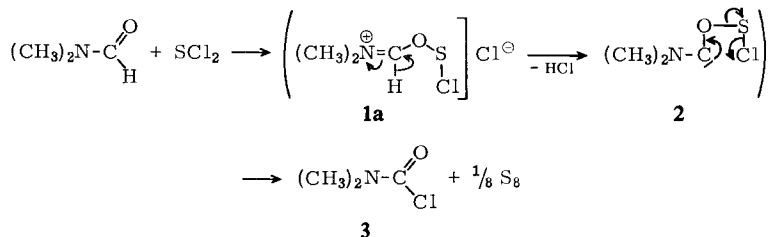
⁵⁾ *Z. Arnold* und *A. Holý*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **27**, 2886 (1962).

Wir beobachteten vor einiger Zeit¹⁾, daß *N,N*-disubstituierte Amide, insbesondere Dimethylformamid, die Addition von SCl_2 an Acrylsäureester katalysieren, und führten das auf die Bildung von salzartigen Verbindungen des Typs **1** zurück.

Im folgenden wird über die Reaktion disubstituierter Formamide und Thioformamide sowie monosubstituierter Thioformamide mit SCl_2 berichtet. Andere Halogenide des Schwefels wie S_2Cl_2 , S_2Br_2 und SO_2Cl_2 wurden in die Untersuchungen ebenfalls einbezogen.

Dimethylformamid und Schwefeldichlorid in den Molverhältnissen 1 : 1 und 2 : 1 reagieren miteinander unter schwacher Wärmetönung. 5–8 Tage bei 40° aufgehoben, färben sich die anfangs roten Lösungen gelb, entwickeln HCl und scheiden schließlich quantitativ kristallinen Schwefel ab. Nach dessen Entfernen läßt sich aus dem schwefelfreien Filtrat Dimethylcarbamidsäurechlorid (**3**) in etwa 25proz. Ausbeute isolieren, daneben Dimethylamin und sein Hydrochlorid, die ebenfalls über **3** entstanden sein dürften.

Der folgende Reaktionsablauf ist wahrscheinlich eingetreten:



Zunächst bildet sich der Komplex **1a**, der unter Abspaltung von HCl über den viergliedrigen Übergangszustand **2** das Carbamidsäurechlorid **3** und Schwefel bildet. Der Beobachtung nach ist die Abspaltung von HCl hierbei der langsamste Schritt.

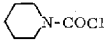
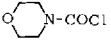

Sollte dieser Reaktionsverlauf zutreffen, so müßte Basenzusatz die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion erhöhen. Ferner sollte die Reaktion weder auf Formylamine noch auf SCl_2 beschränkt sein, sondern Thioformylamine sowie solche Schwefelchloride einschließen, in denen der Schwefel in den Wertigkeiten $+2$ oder $+6$ vorliegt, d. h., unter Aufnahme zweier Elektronen in die stabilen Verbindungen S (Bildung von S_8) oder SO_2 übergehen kann. Diese Reduktion bildet die treibende Kraft der Reaktion $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$. Wir verwendeten Pyridin und Chinolin als Basen, da bekannt ist, daß sie durch SCl_2 weder chloriert noch oxydiert werden, sondern stabile Verbindungen der Zusammensetzung 1 : 1 und 2 : 1 bilden⁶⁾.

In der Tat reagieren Dimethylformamid und SCl_2 in Gegenwart dieser Basen unter Erwärmung augenblicklich miteinander. Setzt man z. B. der Lösung von SCl_2 in Dichlormethan die äquimolare Menge Pyridin hinzu, so entfärbt sich die Lösung, und es fällt teilweise eine farblose kristalline Verbindung aus. Fügt man diesem Gemisch langsam Dimethylformamid zu, so steigt die Temperatur auf $30\text{--}35^\circ$, und es bildet sich eine klare Lösung. Wir erhielten nach Zugabe einer äquimolaren Menge Dimethylformamid durch Abdampfen des Lösungsmittels sowie Ausfällen des Pyridinhydrochlorids und des Schwefels mit Benzol oder Äther Dimethylcarbamidsäurechlorid mit 69% Ausbeute.

⁶⁾ U. Wannagat und G. Schindler, *Angew. Chem.* **69**, 784 (1957).

Weitere Carbamidsäurechloride, die so erhalten wurden, zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Carbamidsäurechloride aus Formylaminen $RR'N-CHO$ und $SCl_2/Pyridin$

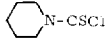
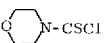

	% Ausb.		% Ausb.
$(CH_3)_2N-COCl$	69		59
$(i-Prop)_2N-COCl$	61		66
	77	$C_6H_5-\overset{CH_3}{N}-COCl$	0

N-Methyl-formanilid und der Komplex aus SCl_2 und Pyridin reagierten nicht miteinander. Offenbar unterdrückt der Phenylrest die notwendige Polarisation des *N*-Methyl-formanilids zur Bildung des Komplexes **1A** mit SCl_2 .

Verwendet man zum Binden der Säure Chinolin, sinkt die Ausbeute an Dimethylcarbamidsäurechlorid auf 49%.

N,N-Disubstituierte Thioformamide, leicht erhältlich aus Formamiden und P_2S_5 , zeigten sich gegenüber $SCl_2/Pyridin$ reaktionsfreudiger als ihre Sauerstoffanalogen. Die Dichlormethanolösungen von $SCl_2/Pyridin$ beginnen bei Zugabe der Thioformamide zu sieden. Gegen Ende der Reaktion beginnt der Schwefel sich abzuschleiden. Die erhaltenen Ausbeuten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Thiocarbamidsäurechloride aus Thioformylaminen $RR'N-CHS$ und $SCl_2/Pyridin$

	% Ausb.		% Ausb.
$(CH_3)_2N-CSCl$	85		66
$(Prop)_2N-CSCl$	74		53
$(i-Prop)_2N-CSCl$	69		
	64	$C_6H_5-\overset{CH_3}{N}-CSCl$	61

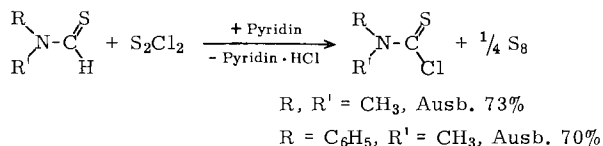
Dimethylthioformamid liefert das Chlorid mit nur 17% Ausbeute, wenn an Stelle von Pyridin 3,5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin verwendet wird.

Der angegebene Chemismus macht die größere Reaktionsfreudigkeit der Thioformylamine verständlich, da deren Schwefel infolge seiner höheren Polarisierbarkeit sowohl die Bildung der Komplexe vom Typ **1A** als auch die Elektronenverschiebung im Übergangskomplex analog **2** begünstigt. Dessen Bildung dürfte darüber hinaus durch das größere Schwefelatom erleichtert werden.

In Verfolgung unserer Annahme, daß auch andere oxydierend wirkende Halogenide des Schwefels Formamide zu Carbamidsäurehalogeniden halogenieren, untersuchten wir S_2Cl_2 , S_2Br_2 und SO_2Cl_2 .

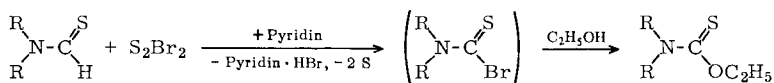
Dischwefeldichlorid, von dem nicht mit Sicherheit feststeht, ob beide Schwefel äquivalent, d. h., positiv 2wertig entsprechend $ClSSCl$ sind, oder ob es in der Struktur,

zum mindesten in der Reaktionsweise, sich wie Cl_2SS verhalten kann, reagierte mit Dimethylformamid auch in Gegenwart von Basen nicht. Dagegen reagierte es mit Thioformamiden vollkommen analog dem SCl_2 nach

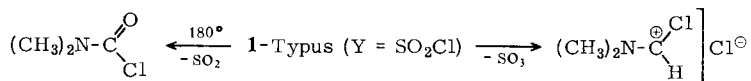


Die angegebenen Ausbeuten sind nicht Resultat systematischer Versuche, also wohl noch nicht optimal.

Dischwefeldibromid reagierte ebenfalls nicht mit Dimethylformamid, wohl dagegen mit Dimethylthioformamid in normaler Weise. Mit der ausgearbeiteten Aufarbeitungsweise gelang es jedoch nicht, Carbamidsäurebromide zu isolieren. Sie wurden daher nur indirekt als Zwischenstufe zu den Thionourethanen nachgewiesen. *N,N*-Dimethyl-äthylthionourethan wurde so mit 31% Ausbeute isoliert, während es bei Verwendung von SCl_2 , aber sonst gleicher Reaktionsführung zu 63% erhalten wurde. *N,N*-Pentamethylen-äthylthionourethan wurde mit S_2Br_2 in 15proz. Ausbeute erhalten.



Die Reaktion von SO_2Cl_2 mit Dimethylformamid wurde bereits untersucht. Danach bildet sich zunächst ein Komplex des Typs **1**, der bei höheren Temperaturen nach den Literaturangaben offenbar in verschiedener Weise zerfallen kann. Während er in Gegenwart von Verbindungen geeigneter CH -Acidität zu deren Sulfochlorierung führt (was auf die Eliminierung von SO_3 zurückgeführt wird⁷⁾), resultiert aus seiner Pyrolyse bei 180° Dimethylcarbamidsäurechlorid unter Eliminierung von SO_2 ⁸⁾. Da im ersteren Falle SO_3 nicht in Substanz nachgewiesen werden konnte, ist es jedoch denkbar, daß die Sulfochlorierung direkt durch den Komplex in seiner Form **1B** ($\text{Y} = \text{SO}_2\text{Cl}$)^{4b)} bewirkt wurde, der ja ein besonders aktives Salz der Chlorsulfonsäure darstellt. Der thermische Zerfall des Komplexes **1** würde dann in jedem Falle über die Form **1A** unter Abspaltung von SO_2 zum Carbamid-säurechlorid führen und dürfte durch Basen erleichtert werden.



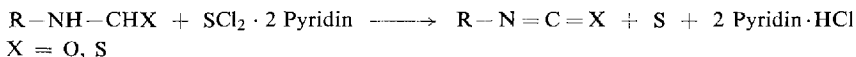
Eine Nacharbeitung der Pyrolyse bei 180° ergab Dimethylcarbamidsäurechlorid mit 62% Ausbeute. Läßt man Dimethylformamid auf ein Gemisch von SO_2Cl_2 und Pyridin in Dichlormethan bei Raumtemperatur einwirken, so entsteht unter spontaner SO_2 -Abspaltung das gleiche Produkt zu ebenfalls 62%.

N-Methyl-formanilid reagierte nicht mit SO_2Cl_2 , Thioformylamine dagegen heftig; es gelang jedoch nicht, Thiocarbamidsäurechloride aus diesen Ansätzen zu isolieren, die meist völlig verharzten.

⁷⁾ T. Kojtschiff, F. Wolf und G. Wolter, Z. Chem. 6, 148 (1966).

⁸⁾ E. Kühle, Angew. Chem. 74, 864 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 647 (1962).

Formal erscheint eine Synthese von Isocyanaten und Senfölen auf Grund der gleichen Reaktion aus den Formylverbindungen primärer Amine möglich nach



Versuche, Phenyl- oder Cyclohexylisocyanat aus den entsprechenden Formamiden herzustellen, blieben jedoch erfolglos.

Dagegen gelang die Darstellung einer Reihe von Senfölen aus den Thioformamiden und Schwefelchloriden gemäß obiger Gleichung glatt (Tab. 3).

Tab. 3. Senföle aus primären Thioformamiden und Schwefelchloriden

Senföl	Chlorierungsmittel	% Ausb.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=C=S}$	$\text{SCl}_2/2 \text{ Pyr.}$	50
$\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{-N=C-S}$	$\text{SCl}_2/2 \text{ Pyr.}$	42
	$\text{S}_2\text{Cl}_2/2 \text{ Pyr.}$	28
	$\text{S}_2\text{Br}_2/2 \text{ Pyr.}$	34
$\text{C}_4\text{H}_9\text{-N=C=S}$	$\text{SCl}_2/2 \text{ Pyr.}$	38
	$\text{S}_2\text{Cl}_2/2 \text{ Pyr.}$	23

Beschreibung der Versuche*)

Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten *N,N*-Diälylformamide wurden nach einer Vordestillation durch wiederholtes Schütteln mit Bariumoxid, wie für Dimethylformamid beschrieben⁹⁾, gereinigt und erneut destilliert.

1. *Dimethylcarbamidsäurechlorid aus Dimethylformamid und SCl₂*: 20.6 g (0.2 Mol) SCl_2 (frisch über PCl_3 destilliert) und 14.6 g (0.2 Mol) *Dimethylformamid* wurden gemischt und nach 2 Stdn. auf 42° erwärmt. Nach 5 Tagen hatte sich die Mischung hellgelb gefärbt und begann Schwefel abzuscheiden. Nach 8 Tagen wurde der Schwefel (6.2 g = 97%) abgenutscht und der Rückstand viermal mit 50-ccm-Portionen von Benzol durchgearbeitet. Die Destillation der Benzolphase ergab 5.2 g (24%) *Dimethylcarbamidsäurechlorid*, Sdp.₁₄ 52–55°, n_D^{20} 1.4538. Aus dem Rückstand kristallisierten 1.3 g *Dimethylammoniumchlorid*, Schmp. 169°.

2. *Carbamidsäurechloride aus N,N-disubstituierten Formamiden und SCl₂/Pyridin*

a) *Allgemeine Methode*: Zu 20.6 g (0.2 Mol) SCl_2 (vorher über PCl_3 destilliert) in 200 ccm CH_2Cl_2 gibt man langsam 15.8 g (0.2 Mol) *Pyridin*, wobei sich ein salzartiger Niederschlag abscheidet. Bei vorsichtiger Zugabe von 0.2 Mol eines *N,N-disubstituierten Amids* erwärmt sich die Lösung unter Auflösung des Niederschlags auf 30–40°. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird Pyridin-hydrochlorid durch Zugabe von Benzol oder besser Äther ausgefällt und das abgesaugte Salz mit dem Lösungsmittel gewaschen. Gesamtverbrauch an Lösungsmittel etwa 300 ccm. Um gute Ausbeuten zu erzielen, nimmt man vorteilhaft zunächst eine Kurzweg-Destillation vor, da die Carbamidsäurechloride bei der Destillation in Gegenwart von Pyridin-hydrochlorid leicht Zersetzung erleiden. Die Carbamidsäurechloride werden in genügender Reinheit für weitere Reaktionen erhalten. Die in Tab. 1–3 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf redestillierte Produkte.

*) Herrn Chem.-Ing. K. H. Erf danke ich für geschickte Mitarbeit.

⁹⁾ A. B. Thomas und E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1843 (1957).

b) Beispiele

Dimethylcarbamidsäurechlorid: Sdp.₁₂ 47—49°, n_D^{20} 1.4529.

C_3H_6ClNO (107.5) Ber. C 33.59 H 5.62 Cl 32.97 N 13.03
Gef. C 34.06 H 5.77 Cl 33.05 N 13.05

Diisopropylcarbamidsäurechlorid: Schmp. 57° (aus Äther).

$C_7H_{14}ClNO$ (163.6) Ber. C 51.38 H 8.62 Cl 21.41 N 8.79
Gef. C 51.58 H 8.54 Cl 21.41 N 8.79

Pyrrolidin-N-carbonsäurechlorid: Sdp.₁₄ 104.5—105.5°, n_D^{20} 1.4927.

C_5H_8ClNO (133.6) Ber. C 44.95 H 6.04 Cl 26.54 N 10.49
Gef. C 45.20 H 6.12 Cl 26.45 N 10.69

Piperidin-N-carbonsäurechlorid: Sdp.₁₂ 100°, n_D^{20} 1.4958.

$C_6H_{10}ClNO$ (147.6) Ber. C 48.82 H 6.83 Cl 24.02 N 9.49
Gef. C 48.80 H 6.54 Cl 24.45 N 9.77

Morpholin-N-carbonsäurechlorid: Sdp.₁₂ 102—105°, n_D^{20} 1.4980.

$C_5H_8ClNO_2$ (149.6) Ber. C 40.15 H 5.39 Cl 23.67 N 9.37
Gef. C 41.06 H 5.42 Cl 23.34 N 9.58

3. *Dimethylcarbamidsäurechlorid* (3) aus *Dimethylformamid* und SCl_2 /Chinolin: 25.8 g (0.2 Mol) *Chinolin* wurden wie üblich zu 20.6 g (0.2 Mol) SCl_2 in 200 ccm Dichlormethan getropft. Die Temperatur stieg auf 30°, wobei die rote SCl_2 -Lösung nur schwach aufgehellt wurde und der Komplex gelöst blieb. Beim Eintropfen von 14.6 g (0.2 Mol) *Dimethylformamid* stieg die Temperatur auf 40°, während die Farbe der Lösung nach Gelb umschlug. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde *Chinolin-hydrochlorid* durch Benzol gefällt und das Filtrat destilliert: 10.5 g (49%) 3, Sdp.₁₂ 45—47°.

4. *Thiocarbamidsäurechloride* aus *N,N-disubstituierten Thioformamiden* und SCl_2 /Pyridin: Die Reaktion wurde durchgeführt wie für Carbamidsäurechloride beschrieben. Die während der Reaktion beginnende Abscheidung von Schwefel stört nicht.

Dimethylthiocarbamidsäurechlorid: Sdp.₁₂ 92—95°, Schmp. 41—42° (aus Äther).

C_3H_6ClNS (123.6) Ber. C 29.15 H 4.84 Cl 28.68 N 11.34 S 25.89
Gef. C 28.97 H 5.12 Cl 28.39 N 11.17 S 26.23

Di-n-propylthiocarbamidsäurechlorid: Sdp.₁₂ 133.5—134.5°, n_D^{20} 1.5342.

$C_7H_{14}ClNS$ (179.7) Ber. C 46.78 H 7.85 Cl 19.72 N 7.79 S 17.84
Gef. C 46.85 H 7.62 Cl 20.02 N 8.16 S 18.37

Diisopropylthiocarbamidsäurechlorid: Schmp. 36—38° (aus Äther).

$C_7H_{14}ClNS$ (179.7) Ber. C 46.78 H 7.85 N 7.79 Gef. C 46.62 H 8.07 N 7.89

Pyrrolidin-N-thiocarbonsäurechlorid: Schmp. 97.5—98.5° (aus Äther).

C_5H_8ClNS (149.7) Ber. C 40.24 H 5.37 Cl 23.69 N 9.36 S 21.43
Gef. C 40.96 H 5.57 Cl 23.55 N 9.32 S 22.25

Piperidin-N-thiocarbonsäurechlorid: Sdp._{0,4} 92—94°, n_D^{20} 1.5937.

$C_6H_{10}ClNS$ (163.7) Ber. C 44.08 H 6.12 Cl 21.54 N 8.59 S 19.59
Gef. C 44.12 H 6.45 Cl 21.86 N 8.85 S 19.77

Morpholin-N-thiocarbonsäurechlorid: Sdp._{0,7} 100—101°, Schmp. 59—60° (aus Äther).

C_5H_8ClNOS (165.6) Ber. C 36.31 H 4.83 Cl 21.41 N 8.52 S 19.42
Gef. C 36.24 H 5.01 Cl 21.03 N 8.48 S 19.26

N-Methyl-thiocarbamilsäurechlorid: Sdp._{0.1} 87–88°, n_D^{20} 1.6297.

C₈H₈ClNS (185.7) Ber. C 51.81 H 4.36 Cl 19.08 N 7.53 S 17.26

Gef. C 52.25 H 4.65 Cl 18.54 N 7.34 S 16.93

5. *Dimethylthiocarbamidsäurechlorid aus Dimethylthioformamid und SCl₂/3,5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin*: Wie üblich wurden 0.2 Mol SCl₂ in 200 ccm Dichlormethan mit 0.2 Mol des substituierten Pyridins vermischt, wobei eine klare Lösung gebildet wurde. Beim Eintropfen des *Dimethylthioformamids* hellte sich die Lösung zunächst auf, färbte sich jedoch wieder dunkel bei Zugabe der zweiten Hälfte des Amids. Nach Entfernen des Dichlormethans konnte auch durch Zugabe von Benzol die Ausfällung des Hydrochlorids vom eingesetzten Pyridin nicht erzwungen werden. Die Destillation der Benzollösung ergab nur 4.3 g (17%) einer Fraktion, Sdp.₁₂ 88–94°, die durch ihren Schmp. 38–40° als nicht ganz reines *Dimethylthiocarbamidsäurechlorid* identifiziert wurde.

6. *Dimethylthiocarbamidsäurechlorid aus Dimethylthioformamid und S₂Cl₂/Pyridin*: 27.0 g (0.2 Mol) S₂Cl₂ und 15.8 g (0.2 Mol) Pyridin wurden in 200 ccm Dichlormethan miteinander vermischt. Zur klaren Lösung ließ man 17.8 g (0.2 Mol) *Dimethylthioformamid* tropfen, wobei die Reaktionsmischung sich unter Sieden entfärbte. Die Aufarbeitung wie unter 2. ergab 17.9 g (73%) *Dimethylthiocarbamidsäurechlorid*, Sdp.₁₂ 94–96°, Schmp. 40–42°.

7. *N-Methyl-thiocarbamilsäurechlorid aus N-Methyl-thioformanilid und S₂Cl₂/Pyridin*: Wie unter 6. beschrieben wurden 30.2 g (0.2 Mol) *N-Methyl-thioformanilid* mit einer Lösung von 27.0 g (0.2 Mol) S₂Cl₂ und 15.8 g (0.2 Mol) Pyridin in Dichlormethan umgesetzt. Die Kurzweg-Destillation ergab 30.7 g (70%) des Thiocarbamidsäurechlorids. Das durch Äther ausgefällte Material wurde 3 mal mit 50 ccm CS₂ ausgekocht. Die Filtrate ergaben 10 g (78%) Schwefel. Der Rückstand (26.2 g = 82%) wurde als *Pyridin-hydrochlorid* identifiziert.

8. *N,N-Dialkyl-thionourethane aus N,N-Dialkyl-thioformamiden und S₂Br₂/Pyridin*

Dimethylthiocarbamidsäure-O-äthylester: 17.8 g (0.2 Mol) *Dimethylthioformamid* wurden mit einer Lösung von 44.8 g (0.2 Mol) S₂Br₂ (hergestellt durch Vermischen von Schwefel und Brom und Aufbewahren der Mischung im Kühlschrank für 12 Std.) und 15.8 g (0.2 Mol) Pyridin wie unter 6. umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels setzte man 15.8 g Pyridin und 150 ccm Äthanol zu, erhitzte 1 Stde. zum Sieden, entfernte das überschüss. Äthanol, nahm den Rückstand in 100 ccm Äther auf und wusch mit Wasser. Die Destillation ergab 8.1 g (31%) des *Thionourethans*, Sdp.₁₂ 86°, n_D^{20} 1.5097 (Lit.¹⁰⁾: Sdp.₁₀ 82.6°, n_D^{20} 1.5119).

Pentamethylethiocarbamidsäure-O-äthylester erbielt man analog aus *N-Thioformyl-piperidin*. Ausb. 15%, n_D^{20} 1.5332.

C₈H₁₅NOS (173.3) Ber. C 55.45 H 8.73 N 8.08 S 18.40

Gef. C 55.91 H 9.02 N 8.20 S 17.86

Dimethylthiocarbamidsäure-O-äthylester entstand in genau entsprechender Weise aus *Dimethylthioformamid* mit SCl₂ an Stelle von S₂Br₂. Ausb. 63%, Sdp.₁₂ 83–84°, n_D^{20} 1.5081.

9. *Dimethylcarbamidsäurechlorid aus Dimethylformamid und SO₂Cl₂*

a) *Pyrolyse des Komplexes aus Dimethylformamid und SO₂Cl₂*: 73 g (1 Mol) *Dimethylformamid* wurden langsam zu 135 g (1 Mol) SO₂Cl₂ gegeben, die resultierende kristalline Masse sodann langsam erhitzt. Bei 180° wurde ein Gasgemisch aus SO₂ und HCl entbunden. Die bei 90–150° Kopftemperatur übergehende Flüssigkeit wurde anschließend redestilliert: Sdp.₁₂ 48°, n_D^{20} 1.4531. Ausb. 66.5 g (62%) *Dimethylthiocarbamidsäurechlorid*.

¹⁰⁾ O. Billeter und H. Rivier, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4325 (1904).

b) *Aus Dimethylformamid und SO_2Cl_2 /Pyridin*: 14.6 g (0.2 Mol) *Dimethylformamid* gab man langsam zu einer Lösung von 27 g (0.2 Mol) SO_2Cl_2 und 15.8 g (0.2 Mol) *Pyridin* in 200 ccm Dichlormethan. Unter spontaner SO_2 -Abspaltung geriet die Mischung ins Sieden und wurde nach Abklingen der Reaktion wie unter 2. aufgearbeitet: 13.2 g (62%) *Dimethylcarbamidsäurechlorid*.

10. *Senföle aus Thioformamiden und Schwefelchloriden*: Die Senföle wurden entsprechend der unter 2. beschriebenen Methode in Ansätzen von 0.2 Mol dargestellt mit der Ausnahme, daß die Lösung des *Schwefelchlorids* in Dichlormethan mit 0.4 Mol *Pyridin* versetzt wurde. Ausbeuten s. Tab. 3.

Phenylsenföl: Sdp.₁₂ 88°, n_D^{20} 1.6499 (Lit.¹¹⁾: n_D^{23-4} 1.6492).

Cyclohexylsenföl: Sdp.₁₂ 96°, n_D^{20} 1.5382.

$C_7H_{11}NS$ (141.2) Ber. C 59.53 H 7.85 N 9.92 S 22.70
Gef. C 59.24 H 7.96 N 9.98 S 22.87

n-Butylsenföl: Sdp.₁₂ 65°, n_D^{20} 1.4960.

C_5H_9NS (115.2) Ber. C 52.13 H 7.88 N 12.16 S 27.84
Gef. C 53.05 H 7.95 N 11.95 S 27.80

¹¹⁾ R. Nasini und A. Scala, Gazz. chim. ital. **17**, 70 (1887).