

Carl Metzger und Richard Wegler

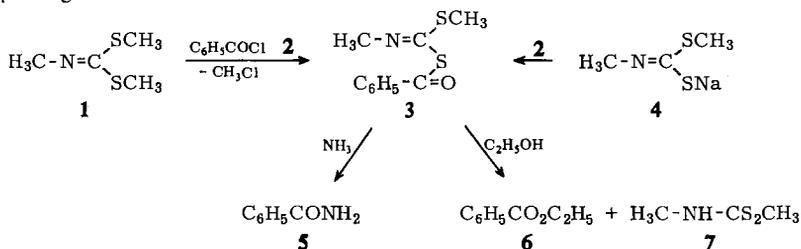
Über Reaktionen von *N*-Alkyl-iminokohlensäure-(*O,O* bzw. *S,S*)-dialkylestern, 3¹⁾

Notiz über die Umsetzungen von *N*-Methyl-iminodithiokohlensäure-dimethylester mit aromatischen Säurechloriden

Aus den Wissenschaftlichen Laboratorien der Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld
(Eingegangen am 11. Oktober 1967)

In Fortführung unserer Arbeiten über Reaktionen von *N*-Alkyl-iminodithiokohlensäureestern¹⁾ haben wir auch die Umsetzung mit aromatischen Säurechloriden, speziell mit Benzoylchlorid, untersucht.

Äquimolare Mengen **1** und **2** setzen sich bei erhöhter Temperatur unter Methylchlorid-Abspaltung zu **3** um.



Die Struktur des gemischten Anhydrids **3** ergab sich aus der unabhängigen Synthese aus **4** und **2**, gestützt durch IR- und NMR-Spektren, sowie aus den Umsetzungen von **3** mit Ammoniak und Äthanol.

Während **3** unter Feuchtigkeitsausschluß längere Zeit haltbar ist, erwiesen sich die Anhydride von verschiedenen chlor-, nitro- und methyl-substituierten Benzoesäuren als recht unbeständig. Aliphatische Säurechloride ergeben undefinierbare Substanzgemische.

Beschreibung der Versuche

Benzoesäure-[*N*-methyl-iminodithiokohlensäure-methylester]-anhydrid (**3**)

a) 13.5 g (0.1 Mol) *N*-Methyl-iminodithiokohlensäure-dimethylester (**1**) und 14.0 g (0.1 Mol) Benzoylchlorid (**2**) wurden gemischt und 12 Stdn. auf 100° erhitzt: gelbe Kristalle aus Äther; Schmp. 69–72° (Zers.), Ausb. 14 g (60%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NOS}_2$ (225.3) Ber. C 53.30 H 4.92 N 6.22 S 28.48
Gef. C 53.97, 54.10 H 5.24, 5.15 N 6.36 S 28.30

IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1720 und $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1580/cm.

NMR (CDCl₃)²⁾: τ 6.36 (s); 7.44 (s); 2.44 (m).

¹⁾ 2. Mittel.: C. Metzger und R. Wegler, Chem. Ber. 101, 1131 (1968), vorstehend.

²⁾ TMS als inneres Bezugssystem. s = Singulett, m = Multipllett; Gerät: Varian A 60.

b) *Aus 4*: Zu einer Lösung von 12.0 g (0.1 Mol) *N*-Methyl-iminodithiokohlensäure-methylester, Natriumsalz (**4**) in 50 ccm 2*n* NaOH wurden bei Eiskühlung unter starkem Rühren langsam 14.0 g (0.1 Mol) **2** getropft. Schmp. 69–70° (Zers.), Ausb. 18 g (80%).

Die Spektren stimmten überein; der Misch-Schmp. ergab keine Depression.

Umwandlungen von **3**

Benzamid (**5**): 4.5 g (0.02 Mol) **3** wurden mit wäßrig-äthanol. *Ammoniak* bis zur Entfärbung erhitzt. Schmp. 127–128° (heißes Wasser). Misch-Schmp. mit *Benzamid* ohne Depression.

Benzoesäure-äthylester (**6**) und *N*-Methyl-dithiocarbamidsäure-methylester (**7**): 22.5 g (0.1 Mol) **3** wurden bis zur Entfärbung in 100 ccm *Äthanol* gekocht. Die Destillation ergab 1) 12.8 g **6**, Sdp.₁₂ 96–100°, und 2) 6.7 g **7**, Sdp.₁₂ 128–130°.

Beide Substanzen konnten anhand von IR- und NMR-Vergleichsspektren identifiziert werden.

[456/67]