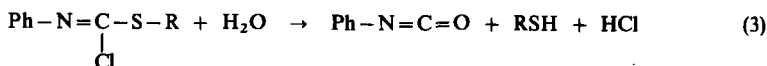
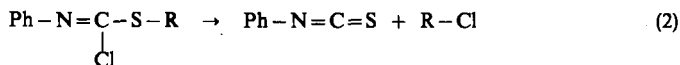


leicht im Sinne von Gl. (2), wobei eine starke Abhängigkeit von R beobachtet wird. Mit $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$ läuft die Reaktion (2) schon bei Raumtemperatur ab, so daß nur Phenylsulfid und *tert*-Butylchlorid isolierbar sind. Für die anderen angegebenen Substituenten ist Reaktion (2) von untergeordneter Bedeutung.



Hydrolyse von 1 führt nach Gl. (3) zur Bildung von Phenylisocyanat, Chlorwasserstoff und des entsprechenden Mercaptans.

Die Substanzklasse der *N*-Phenylchlorthioformimidsäureester ist bekannt^{8,9)}. Vorteile der hier beschriebenen Synthese sind: 1. milde Reaktionsbedingungen, 2. hohe Ausbeuten, 3. leichte Zugänglichkeit der als Ausgangsprodukte verwandten Thiocarbamidsäure-S-ester bzw. Dithiocarbamidsäureester.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Analytische und spektroskopische Daten: Die Mikroanalysen führte das Laboratorium F. Pascher, Bonn, durch. – IR: Perkin-Elmer, Typ 457 (Filme auf KBr). – ¹H-NMR: Varian A 56/60. – ¹³C-NMR: Varian CFT 20.

Ausgangsmaterialien: Thiocarbamidsäure-S-ester und Dithiocarbamidsäureester wurden nach Literaturvorschriften^{10,11)} hergestellt. Alle anderen Chemikalien und Lösungsmittel waren Handelsware, die nach gebräuchlichen Vorschriften gereinigt und getrocknet wurden.

Die Umsetzungen sowie die Aufarbeitung der Ansätze erfolgten stets unter Feuchtigkeitsausschluß.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von N-Phenylchlorthioformimidsäureestern (1a–d)

A) *Aus Thiocarbamidsäure-S-estern:* 0.12 mol Triphenylphosphin und 0.1 mol des jeweiligen Thiocarbamidsäure-S-esters werden in 100 ml Acetonitril suspendiert. Anschließend werden 0.1 mol CCl₄ zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 8 h bei 0°C bis Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mehrfach mit Äther extrahiert. Von den vereinigten Extrakten wird der Äther abgezogen und der Rückstand im Feinvakuum destilliert.

B) *Aus Dithiocarbamidsäureestern:* 0.12 mol Triphenylphosphin und 0.1 mol des jeweiligen Dithiocarbamidsäureesters werden in 100 ml Acetonitril suspendiert. Dazu werden 0.1 mol CCl₄

⁸⁾ *Farbenfabrik Bayer AG* (Erf. E. Enders, E. Kühle und H. Malz), DBP 1154089 (10. Nov. 1960), Belg. Pat. 610175 (10. Mai 1962) [C. A. 57, 13694 (1962)].

⁹⁾ E. Kühle, *Angew. Chem.* 74, 861 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1, 647 (1962).

¹⁰⁾ W. Walter und K.-D. Bode, *Angew. Chem.* 79, 285 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 4, 281 (1965).

¹¹⁾ H. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz und H. Söll in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 9, 817, 834, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Tab. 1. Präparative und analytische Daten der *N*-Phenylchlorthioformimidäureester 1

Substanz	Ausbeute (%)		Sdp. °C/Torr	MS (70 eV) $m/e = M^+$	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse					
	A	B				C	H	Cl	N	S	
1a	76.1	81.3	117/2.2	199	$C_9H_{10}ClNS$ (199.7)	Ber. 54.12	5.05	17.75	7.01	16.06	
						Gef. 54.37	5.02	17.14	7.18	16.44	
b	79.2	80.4	92/0.3	213	$C_{10}H_{12}ClNS$ (213.7)	Ber. 56.20	5.66	16.58	6.55	15.00	
						Gef. 56.46	5.67	16.73	7.04	15.03	
c	71.2	71.8	79/0.2	213	$C_{10}H_{12}ClNS$ (213.7)	Ber. 56.20	5.66	16.58	6.55	15.00	
						Gef. 56.82	5.47	16.29	6.57	15.19	
d	72.9	77.6	108/0.5	227	$C_{11}H_{14}ClNS$ (227.8)	Ber. 58.01	6.20	15.57	6.15	14.08	
						Gef. 58.00	6.21	15.15	5.95	13.82	

Tab. 2. Spektroskopische Daten der *N*-Phenylchlorthioformimidäureester 1

Substanz	IR (cm^{-1}) C=N	1H -NMR in $CDCl_3$ δ (ppm)		C-1		C-2		C-3		^{13}C -NMR in $CDCl_3$ δ (ppm) C-4		C-5*
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5*	C-6	C-7	C-8	C-9		
1a	1650	1.31 (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 2.98 (q, $J = 7$ Hz, CH_2), 6.7–7.4 (m, arom. H)	140.61	121.08	128.80	124.89	146.57	CH_2 , 28.41, CH_3 , 13.65				
b	1645	0.97 (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 1.3–2.1 (m, CH_2), 3.0 (t, $J = 7$ Hz, CH_2), 6.7–7.5 (m, arom. H)	140.92	121.00	128.81	124.81	146.58	CH_2 , 35.94, CH_2 , 21.89, CH_3 , 13.29				
c	1620	1.53 (d, $J = 6.7$ Hz, CH_3), 3.94 (mc, $J = 6.7$ Hz, CH), 6.9–7.05 (m, arom. H)	140.23	121.08	128.81	124.82	146.68	CH , 39.26, CH_3 , 22.07				
d	1620	0.65–1.03 (m, CH_3), 1.09–1.97 (m, CH_2 , CH_2), 2.83–3.2 (m, CH_2), 6.7–7.5 (m, arom. H)	141.02	121.10	128.81	124.88	146.68	CH_2 , 33.79, CH_2 , 30.57, CH_2 , 21.89, CH_3 , 13.58				

*) Formimid-Kohlenstoff.

gegeben. Die Reaktionsmischung wird 8 h bei 0°C bis Raumtemp. gerührt. Danach wird vom ausgefallenen Triphenylphosphinsulfid abgesaugt. Das Filtrat wird weitestgehend eingeeengt und der Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Die nach diesen Vorschriften dargestellten Verbindungen: *N*-Phenylchlorthioformimidsäure-äthylester (**1 a**), -propylester (**1 b**), -isopropylester (**1 c**) sowie -butylester (**1 d**) sind mit physikalischen und spektroskopischen Daten in Tab. 1 und 2 aufgeführt.

[297/75]