

schriebenen Fällen unterscheidet [3], in denen aus stärker basischen Aminen und Thiocarbamoylsulfiden leicht Thioharnstoffe gebildet wurden.

Diese Resultate weisen auf einen grundsätzlichen mechanistischen Unterschied bei der Einwirkung der Amine auf Thiocarbamoyl-chloride einerseits und auf -sulfide andererseits hin. Die Unabhängigkeit der Reaktion von der Basenstärke des Amins deutet nämlich für die erste Stufe im ersten Fall auf eine S_N1 -Reaktion hin, während im zweiten Fall die Abhängigkeit der Bildung der Thioharnstoffe von der Basenstärke des Amins auf eine S_N2 -Reaktion hindeuten würde. Die katalytische Wirkung des Chlorwasserstoffs entspricht dabei jener in $A_{AC}2$ -Reaktionen von Carboxy-Derivaten [4].

Ich danke Herrn Dr. K.D. MEIER für seine Unterstützung bei der Abfassung des Manuskripts sowie Herrn V. LUPP für die sorgfältige Durchführung der experimentellen Arbeit.

Experimentelles¹⁾. – *Bis-diäthylthiocarbamoylsulfid (I)*: 26 g Natriumcyanid und 148,3 g II wurden unter Rückfluss in 200 ml 95-proz. Äthanol gelöst, die so erhaltene Lösung 15 Std. bei 25° stehengelassen und dann im Wasserstrahlvakuum bei 50° eingedampft. Der Rückstand wurde in 250 ml Wasser und 500 ml Methylenchlorid aufgenommen. Nach Trennen der Phasen wurde die wässrige Lösung noch 2mal mit je 200 ml Methylenchlorid nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden 5mal mit je 250 ml Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos war. Dann wurden sie vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum bei 50° eingedampft, was 123 g (93% Ausbeute) I als Rückstand ergab. Dieses Produkt war rein genug zur weiteren Verwendung. Zur Analyse wurde ein Muster destilliert, Sdp. 170°/0,5 Torr.

$C_{10}H_{20}N_2S_3$ Ber. S 36,37% Gef. S 36,13%

p-Nitrophenylisothiocyanat (III). – a) Eine Suspension von 3,5 g *p*-Nitranilin und 7,4 g I in 150 ml absolutem Chlorbenzol wurde bei Raumtemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden vom Gemisch 6,8 g Diäthylamin-hydrochlorid durch Nutschen abgetrennt. Das Filtrat wurde im Wasserstrahlvakuum bei 50° eingedampft und der Rückstand 2mal mit je 100 ml kochendem Cyclohexan extrahiert. Eindampfen dieser Extrakte ergab 2,3 g (53%) III, Smp. 106–107° (Lit. [2]: Smp. 108–110°). Der in heissem Cyclohexan unlösliche Rückstand bestand aus 0,4 g Diäthylamin-hydrochlorid.

b) Die Wiederholung der oben beschriebenen Synthese mit 7,8 g II anstelle von I und mit einer Reaktionsdauer von 3½ Std. ergab bei gleicher Aufarbeitung 3,2 g (73%) III.

SUMMARY

The preparation of aryl-isothiocyanates from aryl-amines and bis-diethylthiocarbamoyl sulfides is reported and mechanisms are proposed for these reactions of thiocarbamoyl derivatives.

Laboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,
Pharmazeutische Abteilung

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] HOUBEN-WEYL, «Methoden der Organischen Chemie», herausgegeben von E. Müller, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 875 ff.
- [2] A. A. R. SAYIGH, H. ULRICH, J. S. POTTS, J. org. Chemistry 30, 2465 (1965).
- [3] M. DELÉPINE, Bull. Soc. chim. France [4] 7, 989 (1910); E. FROMM, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 1951 (1909); G. VIJAYAKUMARAN NAIR, J. Indian chem. Soc. 42, 359 (1965).
- [4] E. S. GOULD, «Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie», Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse 1962, S. 277 ff.

¹⁾ *p*-Nitroanilin und Bis-diäthylthiocarbamoyl-disulfid sind im Handel erhältlich (letzteres auch unter dem Namen Tetraäthylthiuramidisulfid).