

Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Kopenhagen

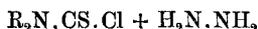
Darstellung von 4,4-Dialkylthiosemicarbaziden

Von K. A. Jensen

(Eingegangen am 18. Juli 1941)

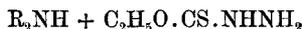
Für einige komplexchemische Untersuchungen haben wir 4,4-Dialkylthiosemicarbaziden gebraucht. Thiosemicarbazide von diesem Typus waren bisher nicht bekannt. Es wurden folgende Methoden versucht, um Verbindungen von diesem Typus darzustellen:

1. Hydrazinhydrat + Dialkylthiocarbamidsäurechlorid:



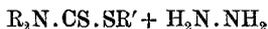
Es bilden sich dabei die gesuchten Verbindungen, aber nur in geringer Ausbeute. Die Dialkylthiocarbamidsäurechloride sind außerdem nicht besonders bequem zugänglich.

2. Xanthogenhydrazid + Dialkylamin:



Es fand keine Reaktion statt.

3. Dialkyldithiocarbamidsäure-ester + Hydrazinhydrat:

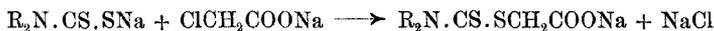


Es wurde zunächst das Verhalten des Diäthylthiocarbamidsäure-äthylesters gegenüber Hydrazinhydrat untersucht. Beim Erhitzen eines Gemisches der beiden Verbindungen wurde Äthylmercaptan entwickelt, aber nur sehr langsam. Erst durch Anwendung von Dialkyldithiocarbamidsäure-ester vom speziellen Typus



gelang es, eine brauchbare Methode zur Darstellung von 4,4-Dialkylthiosemicarbaziden zu entwickeln.

Dialkyldithiocarbamidsäure-ester von dem oben angeführten Typus — sie können auch als Dialkylthiocarbaminoyl-thioglykolsäuren bezeichnet werden — waren bisher nicht bekannt; sie bilden sich aber leicht und in fast quantitativer Ausbeute aus Salzen der Dialkyldithiocarbamidsäure und der Chloressigsäure:



Die mittels Säure in Freiheit gesetzten Verbindungen sind krystallinische, in Wasser schwer lösliche Körper. Im Gegensatz zu Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure (Xanthogenessigsäure), die in der Kälte unter Wärmeentwicklung mit Hydrazinhydrat reagiert¹⁾, setzen die Dialkylthiocarbaminoyl-thioglykolsäuren sich nur sehr langsam mit Hydrazinhydrat um. Die Reaktion geht jedoch einigermaßen glatt nach dem Schema:



Die Ausbeuten lassen jedoch etwas zu wünschen übrig. Als Nebenprodukt bildet sich u. a. wechselnde Mengen von Thio-carbohydrazid, das aber durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol und Wasser leicht von den Thiosemicarbaziden getrennt werden kann.

Die in dieser Weise dargestellten Thiosemicarbazide ähneln in Aussehen, Löslichkeit und chemischem Verhalten den gewöhnlichen 4-Alkyl-thiosemicarbaziden, sind jedoch weniger beständig. Bisweilen zersetzen sie sich beim Aufbewahren (wahrscheinlich wegen Anwesenheit von Spuren einer Verunreinigung) im Laufe einiger Monate unter Bildung von einer gelben Schmiere, die nach Senföl riecht.

Experimenteller Teil

Darstellung der Dialkyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäuren

Folgende allgemeine Methode wurde verwendet: $\frac{1}{5}$ Mol KOH (11 g) wurde in 10 ccm Wasser gelöst und diese Lösung wurde mit 30 ccm Alkohol und $\frac{1}{5}$ Mol Dialkylamin (Dimethylamin als 33 $\frac{0}{100}$ -ige Lösung) versetzt. Unter Eiskühlung wurde

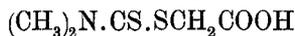
¹⁾ K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 16 (1934).

$\frac{1}{5}$ Mol Schwefelkohlenstoff (15 g) zugetropft; man sorgte dafür, daß die Temperatur nicht über 20° stieg.

Andererseits wurde $\frac{1}{5}$ Mol Chloressigsäure (19 g) mit Natriumhydroxyd neutralisiert und die Lösung auf 100 ccm verdünnt.

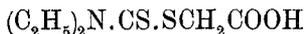
Die beiden Lösungen wurden gemischt, wodurch die Reaktion unter Wärmeentwicklung stattfand. Nach Stehen über Nacht wurde die Lösung filtriert und die Säure mit konz. Salzsäure freigemacht. Die Säuren scheiden sich gewöhnlich ölig aus, kristallisieren aber bald beim Stehen in Eis.

Dimethyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure,



Weißer Nadeln aus Benzol. Ausbeute 94%. Schmp. 144°. Gef.: N 7,85 (Kjeldahl), Äq. = 179,4 (Titrierung mit NaOH; Indicator Phenolphthalein). Ber.: N 7,81, Äq. = 179,2.

Diäthyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure,



Weißer Krystalle aus Benzol. Ausbeute 96%. Schmp. 89°. Gef.: N 6,75, Äq. = 207,1. Ber.: N 6,76, Äq. = 207,3.

Di-n-butyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure,



Ausbeute an Rohprodukt 95%. Sehr leichtlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Umkrystallisation aus Ligroin. Schmp. 69°. Gef.: N 5,34. Ber.: N 5,32.

4,4-Dimethyl-thiosemicarbazid, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$

9 g Dimethyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure werden in 25 ccm 2n-NaOH gelöst; die Lösung wird mit 5 ccm Hydrazinhydrat versetzt und 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung scheidet beim Abkühlen farblose Krystalle des Thiosemicarbazids aus; ein wenig mehr wird beim Einengen der Lösung erhalten. Das Rohprodukt wird mit 10 ccm Alkohol ausgekocht, und die beim Abkühlen der Alkohol-lösung ausgeschiedene Krystalle werden aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 3,2—3,4 g = 53—56%. Schmp. 156—157°. Ziemlich löslich in Alkohol und in Wasser. Gef.: N 35,3 (Mikro-Dumas). Ber. N 35,2.

Beim Auskochen des Rohprodukts mit Alkohol bleibt oft etwas Thiocarbohydrazid ungelöst. Schmp. 174, nach Umkrystallisation aus Wasser. Gef.: N 52,5. Ber.: N 52,7.

4,4-Diäthylthiosemicarbazid, $C_5H_{13}N_3S$.

1. 10,4 g Diäthyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure in 25 ccm 2 n-NaOH + 5 ccm Hydrazinhydrat. Ausbeute 2,8—3,0 g = 38—41%. Weiße Nadeln (aus Wasser). Schmp. 84—85° Recht leichtlöslich in Alkohol und Wasser. Gef.: N 28,1 Ber.: N 28,5.

2. 1,5 g Diäthyl-thiocarbaminsäure-chlorid werden portionenweise zu einer Lösung von 2 g Hydrazinhydrat in 10 ccm Alkohol gesetzt. Die Lösung wird eben zum Sieden erhitzt, und der Alkohol dann bei Zimmertemperatur abgedampft. Der mit Krystallen durchsetzte Eindampfungsrest wird mit 20 ccm siedendem Wasser versetzt, die Lösung wird von reichlichen Mengen ölige, wasserunlösliche Bestandteile getrennt und in Eis gekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nochmals aus Wasser unter Zusatz von aktiver Kohle umkrystallisiert. Ausbeute 0,2—0,3 g.

Gef.: N 28,2. Schmp. 84°. Die Identität dieses Präparats mit dem vorhergehenden wird auch durch dessen komplexchemisches Verhalten bewiesen.