

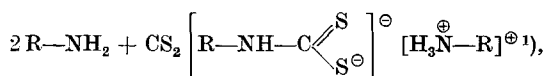
Über die Darstellung von Dithiocarbamaten p-substituierter primärer und sekundärer aromatischer Amine

Von FRIEDRICH FISCHER und HERWART FEUERSTEIN

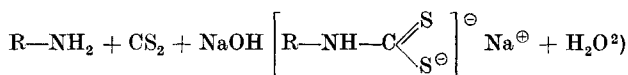
Inhaltsübersicht

Die Umsetzung von Aminen mit Schwefelkohlenstoff zu Dithiocarbamaten wird von der Basizität der Amine beeinflusst. Das wird an Hand von p-substituierten aromatischen Aminen deutlich gemacht. Elektronen abgebende Substituenten begünstigen und Elektronen abziehende Substituenten hindern die Bildung von Dithiocarbamaten.

Bei der Durchsicht der Additionsreaktionen von Aminen an Schwefelkohlenstoff findet man, daß die Bildung der Dithiocarbamate von der Basizität der Amine abhängt. Die relativ stark basischen aliphatischen Amine reagieren ohne weiteres mit Schwefelkohlenstoff



die weniger basischen primären aromatischen Amine reagieren erst bei Zugabe von Alkali



und die noch schwächer basischen sekundären aromatischen Amine reagieren nur als Stickstoff-Natrium-Verbindungen mit Schwefelkohlenstoff³⁾. In ganz besonders ungünstigen Fällen besteht noch die Möglichkeit, aus Aminen mit geringer Basizität durch Erhitzen mit Kaliumxanthogenat Dithiocarbamate zu erhalten⁴⁾.

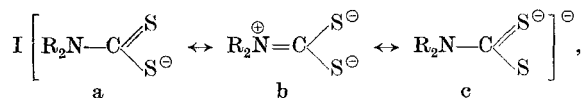
¹⁾ R. ANSCHÜTZ, Liebigs Ann. Chem. **359**, 203 (1908).

²⁾ S. M. LOSANITSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3031 (1891); G. HELLER u. W. BAUER, J. prakt. Chem. **65**, 367 (1902).

³⁾ Amer. Pat. 2046875 (1936); Amer. Pat. 2046876 (1936); Amer. Pat. 2046884 (1936).

⁴⁾ B. RATHKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **11**, 959 (1878).

Nach J. CHATT et. al.⁵⁾ besteht in den Dithiocarbamaten eine Wechselwirkung zwischen der Beweglichkeit des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff und der Elektronenaffinität der d-orbitals der Schwefelatome. Die Autoren diskutieren drei Grenzstrukturen



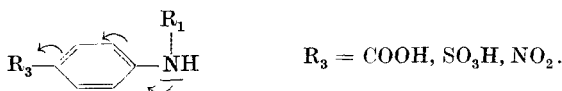
von denen Ib mit einer starken Absorptionsbande bei 1552–1480 cm⁻¹ bei allen untersuchten Derivaten auftritt. In einem Vergleich mit Xanthogenaten wird gezeigt, daß die analoge Form $\left[\text{R}-\overset{\oplus}{\text{O}}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{S}^\ominus \\ \searrow \text{S}^\ominus \end{array} \right]^\ominus$ in wesentlich geringerem Maße zur Struktur beiträgt.

Die unterschiedliche Bildungsmöglichkeit und Stabilität der Dithiocarbamate kann nun in entsprechender Weise dadurch erklärt werden, daß stark basische R₂N-Gruppen eine größere Tendenz, Elektronen an die Schwefelatome abzugeben, zeigen als schwächer basische. Auf diese Weise wird die Elektronendonatorkapazität der Schwefelatome erhöht und die Elektronenaffinität ihrer d-orbitals verringert gegenüber den Schwefelatomen von Dithiocarbamaten mit schwächer basischen R₂N-Gruppen.

Der Einfluß der Substituenten R auf die Elektronenabgabe-Tendenz des Stickstoffs kann von vornherein abgeschätzt werden. Damit ist man in der Lage, Voraussagen zu machen über die Bildungsmöglichkeit und Stabilität der Dithiocarbamatgruppierung. Im Falle p-substituierter aromatischer Amine z. B. werden elektronen-abgebende Substituenten die Bildung und Stabilität der Dithiocarbamatgruppierung begünstigen



wogegen Elektronen abziehende Substituenten die Bildungstendenz sowie die Stabilität der Dithiocarbamatgruppierung verringern



Diese Überlegungen finden ihre Bestätigung in den präparativen Ergebnissen, die in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt sind:

⁵⁾ J. CHATT, L. A. DUNCANSON u. L. M. VENANZI, Nature [London] **177**, 1042 (1956).

Tabelle 1

R ₁	R ₂	R ₃ ^{a)}	Bildungstendenz ^{b)}	Stabilität ^{c)}
H	H	—	NH ₃ ²⁾	+++
H	Cl	—	NH ₃	+++
H	OH	—	NH ₃	++ (oxydabel) ^{d)}
H	—	COOH	K-Xanthogenat	++
H	—	SO ₃ H	K-Xanthogenat	++
H	—	NO ₂	keine Umsetzung	—
CH ₃	H	—	NaOH ^{e)}	+++
CH ₃	Cl	—	Na-Amid	+++
CH ₃	OH	—	geringe Umsetzung mit Na-Amid	+ (stark oxydabel) ^{d)}
CH ₃	—	COOH	Na-äthylat	++
CH ₃	—	SO ₃ H	geringe Umsetzung mit Na-Amid	+

a) Entsprechen den R₁, R₂, R₃ im Text.

b) Verglichen an der Stärke der zugesetzten Base.

c) Verglichen an der Temperaturempfindlichkeit.

d) Die p-Hydroxy-Derivate fallen nur scheinbar aus dem Schema heraus. Die leichte Oxydierbarkeit dieser Verbindungen ist der Grund für ihre Labilität.

Beschreibung der Versuche

1. N—p-Chlorphenyl-dithiocarbamidsaures Ammonium: 2 g p-Chloranilin in 25 ml Äthanol werden mit 10 ml wäßrigem Ammoniak (25proz.) und 2,5 ml Schwefelkohlenstoff versetzt und 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Man läßt über Nacht stehen, engt unter vermindertem Druck auf 5 ml ein, saugt die Kristalle ab, wäscht mit absolutem Methanol und Äther: Gelbe Blättchen, Schmp. 112°; Ausbeute 61% d. Th.

NH₄ · C₇H₅ClNS₂ (220,73) ber.: C 38,06; H 4,11; N 12,68;
gef.: C 37,78; H 3,98; N 12,95.

2. N—p-Hydroxyphenyl-bis-dithiocarbamidsaures Ammonium: 3 g frisch im Vakuum sublimiertes p-Aminophenol werden in 100 ml absolutem Dioxan unter Wasser- und Luftabschluß gelöst. Man leitet unter Rühren trockenes Ammoniak-Gas in kräftigem Strom ein und tropft nach 5 Minuten 5 ml Schwefelkohlenstoff langsam zu. Danach wird noch 1 Stunde unter Durchleiten eines schwachen Ammoniak-Stromes gerührt. Es bilden sich gelbe Kristalle und ein viskoses gelbes Öl. Die Kristalle werden gesammelt, mit absolutem Isopropanol und Äther gewaschen. Es handelt sich um das Ammoniumphenolat des N—p-Hydroxyphenyl-bis-dithiocarbamidsauren Ammoniums: Schmp. 125°; Ausbeute 6% d. Th.

(NH₄)₃ · C₆H₄NOS₄ (312,48) ber.: C 30,66; H 5,14; N 17,88;
gef.: C 30,38; H 5,21; N 17,94.

Das viskose Öl kristallisiert über Nacht im Eisschrank. Nach Absaugen und Waschen mit absolutem Methanol und Äther erhält man tiefgelbe Kristalle vom Schmp. 133–135°; Ausbeute 23% d. Th. Die Substanz ist nur unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluß beständig.

(NH₄)₂ · C₆H₅NOS₄ (295,44) ber.: C 33,29; H 4,57; N 14,53;
gef.: C 33,61; H 4,72; N 14,83.

^{e)} G. LEVI, Gazz. chim. Ital. **61**, 803 (1931).

3. N—p-Carboxyphenyl-dithiocarbamidsaures Kalium: 1,7 g p-Aminobenzoesäure und 2 g Kalium-äthyl-xanthogenat werden in 10 ml Methanol 2 Stunden auf 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird unter vermindertem Druck eingengt und der Kristallbrei abgesaugt. Man löst in 80proz. Äthanol bei 50–60° und gibt bis zur Trübung Isopropanol zu: Hellgelbes Kristallpulver; Ausbeute 15% d. Th.

$K_2C_8H_5NO_2S_2$ (289,44) ber.: C 33,20; H 1,74; N 4,83;
gef.: C 32,81; H 1,71; N 5,12.

4. N—p-Sulfophenyl-dithiocarbamidsaures Kalium: 2 g Sulfanilsäure werden mit einem geringen Überschuß wäßriger Kalilauge und mit der berechneten Menge Kaliumäthylxanthogenat versetzt und 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen engt man unter vermindertem Druck bis zur Kristallisation ein. Nach Umfällen aus Äthanol/Äther wird aus 80proz. Äthanol vorsichtig umkristallisiert (in der Wärme unbeständig!): Hellgelbes Kristallpulver; Ausbeute 41% d. Th.

$K_2C_7H_5NO_3S_3 \cdot H_2O$ (343,5) ber.: C 24,53; H 2,05; N 4,08;
gef.: C 24,46; H 2,28; N 4,29.

5. N-Methyl-p-chlorphenyl-dithiocarbamidsaures Natrium: 3 g frisch destilliertes N-Methyl-p-chloranilin werden in 10 ml Schwefelkohlenstoff gelöst und 2 g pulverisiertes Natriumamid nach Toluol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Tage geschüttelt. Der Kristallbrei wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und in Wasser gelöst. Nach vorsichtigem Einengen erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 310–315°; Ausbeute 28% d. Th.

$NaC_8H_7ClNS_2 \cdot H_2O$ (257,74) ber.: C 34,18; H 3,62; N 5,59;
gef.: C 34,43; H 3,86; N 5,47.

6. N-Methyl-p-carboxyphenyl-dithiocarbamidsaures Natrium: Zu 1 g Natrium in 10 ml absol. Äthanol werden unter Rühren 2 g N-Methyl-p-aminobenzoesäure und 3 ml Schwefelkohlenstoff gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Tage turbiniert. Danach engt man vorsichtig unter vermindertem Druck ein, saugt ab und wäscht mit Methanol und Äther: Hellgelbes, mikrokristallines, temperaturempfindliches Pulver; Ausbeute 14% d. Th.

$Na_2C_8H_7NO_2S_2$ (271,26) ber.: C 39,85; H 2,60; N 5,16;
gef.: C 39,71; H 2,72; N 5,15.

7. Versuche zur Umsetzung von N-Methyl-p-aminophenol, N-Methyl-sulfanilsäure und p-Nitroanilin zu den entsprechenden Dithiocarbamaten:

a) N-Methyl-p-aminophenol setzt sich in Gegenwart von Natriumamid analog der Vorschrift 5. mit Schwefelkohlenstoff um. Das Dithiocarbamat kann durch die gelbe Fällung mit Cu^{++} nachgewiesen werden⁷⁾. Es läßt sich jedoch nicht analysenrein isolieren.

b) N-Methyl-sulfanilsäure setzt sich zu geringen Anteilen in Gegenwart von Natrium in flüssigem Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff um. Das Reaktionsprodukt zeigt eine Schwermetallreaktion (vgl. 7a). Es läßt sich ebenfalls nicht analysenrein isolieren.

c) p-Nitroanilin läßt sich in keiner Weise zu Dithiocarbamat umsetzen.

⁷⁾ Vgl. H. MALISSA u. F. F. MILLER, *Microchim. Acta* **40**, 63 (1953).

Jena, Institut für organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1961.