

Zur Kenntnis der Trithiokohlensäure. VII¹⁾

Über die Reaktion von aromatischen und heterocyclischen Trithiokohlensäure-di-estern mit primären und sekundären Aminen, Hydrazin und Phenylhydrazin

VON ZAKI EL-HEWEHI, EBERHARD TAEGER und FRANZ RUNGE

Inhaltsübersicht

Aromatische und heterocyclische Trithiokohlensäure-di-ester liefern mit primären Aminen im Molverhältnis 1 : 1 Senföle und Thiole als Zerfallsprodukte der intermediär gebildeten unter den gegebenen Reaktionsbedingungen instabilen N-monosubstituierten Dithiocarbamidsäureester. Sekundäre Amine ergeben die beständigen N-disubstituierten Dithiocarbamidsäureester. Analog reagieren Hydrazin und Phenylhydrazin zu Hydrazin- bzw. Phenylhydrazin-dithio-carbonsäureestern.

Einwirkung von primären Aminen

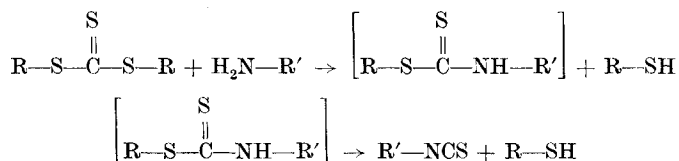
HUSEMANN²⁾ sowie DELEPINE und SCHVING³⁾ studierten als erste die Einwirkung von primären Aminen auf aliphatische Trithiokohlensäure-di-ester. Dabei erhielten sie N-monosubstituierte Dithiocarbamidsäure-alkylester. Ein Überschuß an Amin bewirkte die Bildung von N, N'-disubstituierten Thioharnstoffen. In eigenen Versuchen wurde die Umsetzung von aromatischen und heterocyclischen Trithiokohlensäure-di-estern mit n-Butylamin, Benzylamin, Anilin und α -Aminopyridin untersucht. Bei der Verwendung eines Molverhältnis Amin zu Di-ester (1 : 1), wurden in allen Fällen Senföle und Thiophenole gewonnen, bzw. die aus letzteren durch Oxydation entstandenen Disulfide. Dabei spielte es keine Rolle, ob in der Kälte oder in der Wärme, mit oder ohne Lösungsmittel gearbeitet wurde. N-monosubstituierte Dithiocarbamidsäurearylester konnten auch unter milden Bedingungen nicht isoliert werden. Folglich entstehen sie

¹⁾ Mitteilung VI, J. prakt. Chem. **18**, 269 (1962).

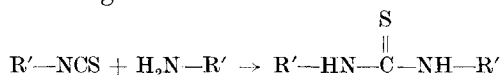
²⁾ A. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **123**, 68 (1860).

³⁾ M. DELEPINE u. P. SCHVING, Bull. Soc. chim. France (4) **7**, 894 (1910).

als instabile Zwischenprodukte, die sofort in Senföl und Thiol zerfallen:



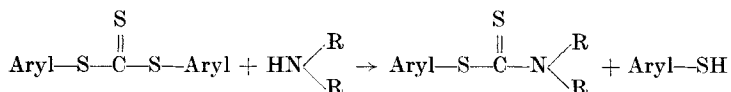
Überschüssiges Amin kann mit dem Senföl zum N,N'-disubstituierten Thioharnstoff weiterreagieren:



Während n-Butylamin und Benzylamin in Dioxan als Lösungsmittel mit Trithiokohlensäure-di-[p-methoxyphenyl]ester, Trithiokohlensäure-di-[p-tolyl]ester und Trithiokohlensäure-di-[4-phenylthiazolyl-2-]jesterschon bei Zimmertemperatur reagierten, trat die Umsetzung mit Anilin und α -Aminopyridin bei den gleichen Di-estern erst in der Wärme ein.

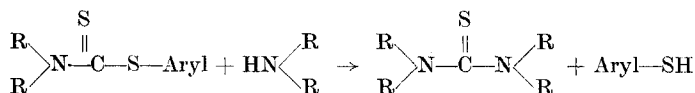
Einwirkung von sekundären Aminen

Die Reaktion zwischen sekundären Aminen und aliphatischen bzw. cyclischen Trithiokohlensäure-di-estern führt zu stabilen N-di-substituierten Dithiocarbamidsäurealkylestern⁴⁾⁵⁾. Es gelang uns durch Umsetzung von aromatischen Trithiokohlensäure-di-estern mit Diäthylamin und Piperidin, die sonst nur schwer zugänglichen N-disubstituierten Dithiocarbamidsäure-arylester in guter Ausbeute herzustellen, von denen einige in der Literatur noch nicht beschrieben sind:



Analog verhielten sich auch heterocyclische Trithiokohlensäure-di-ester.

Mit einem Überschuß an sekundärem Amin konnten wir auch unter energischen Reaktionsbedingungen in keinem Falle die Bildung von tetrasubstituierten symmetrischen Thioharnstoffen im Sinne der folgenden Gleichung beobachten:



Diese überraschende Tatsache erklärt sich, wenn man annimmt, daß die Bildung der Thioharnstoffe nur über die Stufe der Senföle erfolgt.

⁴⁾ F. D. ANGELI, Ann. Chimica (Roma) **46**, 396 (1956).

⁵⁾ R. DELABY u. Mitarb., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Paris **230**, 1671 (1950) und **232**, 1676 (1951).

Da aber N-disubstituierte Dithiocarbamidsäure-ester, infolge des Fehlens eines freien H-Atoms, nicht unter Bildung von Senfölen zerfallen können, wird die Bildung von symmetrischen Thioharnstoffen ausgeschlossen.

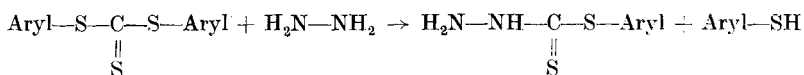
Die Einwirkung von sekundären Aminen auf aromatische Trithiokohlensäure-di-ester stellt also eine Synthesemethode für Dithiocarbamidsäure-aryl-ester dar, die gerade deshalb von Bedeutung ist, weil das von BRAUN⁶⁾ entwickelte Verfahren für Dithiocarbamidsäureester im Falle der Arylester versagt. Nach Braun setzten sich dithiocarbamidsäure Salze mit reaktionsfähigen Halogenverbindungen zu Dithiocarbamidsäure-estern um. Abgesehen von wenigen Ausnahmen können Arylhalogenide wegen der Reaktionsträgheit des aromatisch gebundenen Halogens für diese Umsetzung nicht verwendet werden und man muß bisher zur Synthese von Dithiocarbamidsäure-aryl-estern den recht gefährlichen Umweg über die Aryldiazoniumchloride, die sich mit Dithiocarbamidsäuren Salzen umsetzen, einschlagen⁷⁾.

Mono-äthylanilin und Diphenylamin reagierten mit aromatischen Trithiokohlensäure-di-estern auch bei 120–130° nach mehreren Stunden noch nicht.

Im allgemeinen zeigten sich von den Trithiokohlensäure-di-estern die heterocyclischen Verbindungen und von den sekundären Aminen Piperidin am reaktionsfähigsten.

Einwirkung von Hydrazin

Durch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf aromatische Trithiokohlensäure-di-ester gelangten wir in glatter Reaktion zu den Hydrazin-dithio-carbonsäurearyleestern⁸⁾:



Überschüssiges Hydrazinhydrat führte leicht zur Bildung von Thiocarbohydrazid vom Schmp. 170–172° (Zers.).

Beim Schmelzen zersetzten sich die Hydrazin-dithio-carbonsäure-arylester unter Bildung der entsprechenden Thiophenole.

Der heterocyclische Trithiokohlensäure-di-(4-phenyl-5-thion-1,3,4-thiadiazoliny-2)ester reagierte mit Hydrazinhydrat stürmisch. Als Reaktionsprodukt wurde jedoch nicht der entsprechende Hydrazin-dithio-carbonsäureester, sondern neben Thiocarbohydrazid nur das stabile

⁶⁾ J. VON BRAUN, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3369 (1902).

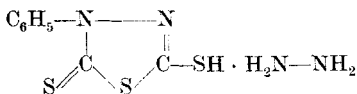
⁷⁾ A. M. CLIFFORT u. J. G. LICHTY, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1163 (1932).

⁸⁾ Vgl. J. SANDSTRÖM, Chem. Abstr. **47**, 9271d (1953).

Tabelle 1

Verbindung	Formel	um- kristallisiert aus	Aussehen
N,N-Pentamethylen- dithio-carbaminsäure- p-tolylolester		Alkohol	weiße schiefer- artige Platten
N,N-Pentamethylen- dithio-carbaminsäure- p-anisylester		Alkohol	weiße Nadeln
N,N-Pentamethylen- dithiocarbaminsäure-2,4- dichlorphenylester		Alkohol	weiße, große Spieße und prismatische Nadeln
N,N-Pentamethylen- dithiocarbaminsäure-4- chlor-α-naphthylester		Alkohol	blaßgelbe prismatische Kristalle
N,N-Pentamethylen- dithiocarbaminsäure- p-bromphenylester		Alkohol	lange, flache Nadeln und Spieße
N,N-Pentamethylen- dithiocarbaminsäure- 2,5-dibromphenylester		Alkohol	verwachsene flache Nadeln
N,N-Diäthyl-dithio- carbaminsäure-benz- thiazyl(2)-ester		wenig Äther	blaßgelbe feine Nadeln
N,N-Diäthyl-dithio- carbaminsäure-4-phenyl- thiazyl(2)-ester		Alkohol	blaßgelbe flache Nadeln

Hydrazinsalz des 2-Mercapto-4-phenyl-1,3,4-thiadiazol-5-thions isoliert:



Blaßgelbe, feine Nadeln aus Alkohol vom Schmp.
158—162° (Zers.)

ber.: C 37,28; H 3,90; N 21,68;

gef.: C 37,29; H 3,67; N 21,79.

Einwirkung von Phenylhydrazin

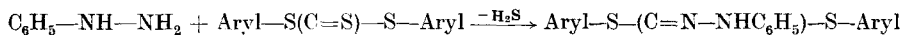
Wie wir bereits früher mitteilten⁹⁾, läßt sich Phenylhydrazin mit cyclischen und aliphatischen Trithiokohlensäure-di-estern in Alkohol zu

⁹⁾ F. RUNGE, Z. EL-HEWEHL, H.-J. RENNER u. E. TAEGER, J. prakt. Chem. (4) 11, 394 (1960).

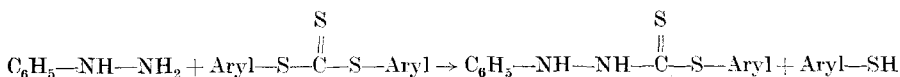
Tabelle 1

Ausbeute %	Schmp. °C	Summenformel	Mol-Gew.	Analyse	
				ber.	gef.
95	121— 121,5	C ₁₃ H ₁₇ NS ₂	(251,4)	C: 62,10 H: 6,81 N: 5,57	62,68 6,56 4,89
93	107,5— 108,5	C ₁₃ H ₁₇ NOS ₂	(267,4)	C: 58,39 H: 6,41 N: 5,24	58,63 5,97 5,04
90	94,5— 95,5	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₂ NS ₂	(306,3)	C: 47,05 H: 4,28 N: 4,57	48,13 4,32 4,08
91	128,5— 129,5	C ₁₆ H ₁₆ ClNS ₂	(321,9)	C: 59,70 H: 5,01 N: 4,35	60,31 4,48 4,11
96	120,5— 121,5	C ₁₂ H ₁₄ BrNS ₂	(316,3)	C: 45,56 H: 4,46 N: 4,43	45,52 4,27 4,00
98	117,5— 118,5	C ₁₂ H ₁₃ Br ₂ NS ₂	(395,2)	C: 36,47 H: 3,32 N: 3,55	36,91 3,25 3,37
97	80	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ S ₃	(282,5)	N: 9,91 S: 34,05	9,44 33,30
90	94— 95	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ S ₃	(308,5)	C: 54,50 H: 5,23 N: 9,09	54,54 5,19 8,99

den entsprechenden Phenylhydrazonen kondensieren:



Nunmehr zeigte es sich, daß Phenylhydrazin mit aromatischen Trithiokohlensäure-di-estern in Äther nicht unter Schwefelwasserstoff-Abspaltung kondensiert, sondern wie ein Amin reagiert. Es entstehen Phenylhydrazin-dithio-carbonsäurearylester:



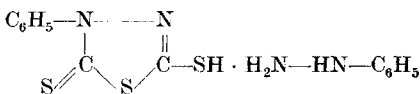
Verbindung	Formel	hergestellt aus
Hydrazin-dithio-carbonsäure-phenyl-ester		Hydrazinhydrat + Trithiokohlensäure-diphenylester
Hydrazin-dithio-carbonsäure-p-chlor-phenylester		Hydrazinhydrat + Trithiokohlensäure-di-p-chlorphenylester
Phenylhydrazin-dithio-carbonsäure-phenylester		Phenylhydrazin + Trithiokohlensäure-diphenylester
Phenylhydrazin-dithio-carbonsäure-p-toly-lester		Phenylhydrazin + Trithiokohlensäure-di-p-tolylester
Phenylhydrazin-dithio-carbonsäure-(2,5-dichlor-phenyl)-ester		Phenylhydrazin + Trithiokohlensäure-di-(2,5-dichlorphenyl)-ester

Ein Überschuß von Phenylhydrazin führte nicht zur Bildung des sym. Diphenyl-thiocarbohydrazids.

Dieses Verfahren stellt eine neue Synthesemöglichkeit für Phenylhydrazin-dithio-carbonsäurearylester dar, deren Herstellung durch die bekannte Umsetzung von phenylhydrazin-dithio-carbonsäurem Kalium mit reaktionsfähigen Halogenverbindungen wegen der Reaktionsträgheit von aromatisch gebundenem Halogen nicht möglich ist.

Die hergestellten Phenylhydrazin-dithio-carbonsäurearylester zersetzten sich bei längerem Aufbewahren unter Verfärbung.

Trithiokohlensäure-di-(4-phenyl-5-thion-1, 3, 4-thiadiazolyl-2-)ester ergab mit Phenylhydrazin als einzig faßbares Produkt nur das leicht zersetzliche Phenylhydrazinsalz des 2-Mercapto-4-phenyl-1, 3, 4-thiadiazol-5-thions:



Weißer Nadeln aus heißem Wasser vom Schmp. 106—107° (Zers.)
ber.: N 16,76; S 28,76;
gef.: N 16,58; S 28,50.

Tabelle 2

umkristallisiert aus	Aussehen	Ausbeute %	Schmp. °C	Summenformel	Mol-Gew.	Analyse	
						ber.	gef.
Alkohol	große, weiße blättrige Rauten	81	141— 142	$C_7H_8N_2S_2$	(184,3)	C: 45,61 H: 4,38 N: 15,20	46,40 4,16 15,05
Alkohol oder Benzol	weiße, dünne Blättchen	61	141— 142 (Z)	$C_7H_7ClN_2S_2$	(218,7)	N: 12,81	13,02
Alkohol	farblose, kleine Stäbchen und Prismen	76,5	135,5— 136,5	$C_{13}H_{12}N_2S_2$	(260,4)	C: 59,96 H: 4,64 N: 10,76	60,45 4,68 10,97
Alkohol	farblose kleine Blättchen	91	144— 145	$C_{14}H_{14}N_2S_2$	(274,4)	C: 61,27 H: 5,14 N: 10,21	61,50 4,76 10,04
Alkohol	farblose kleine Blättchen	60,5	198— 199 (Z)	$C_{13}H_{10}Cl_2N_2S_2$	(329,3)	C: 47,41 H: 3,06 N: 8,51	47,92 3,73 8,01

Beschreibung der Versuche

1. Herstellung der N-disubstituierten Dithiocarbamidsäureester (s. Tab. 1)

0,1 Mol Trithiokohlensäure-di-ester wurde ohne Lösungsmittel mit einem großen Überschuß an Piperidin bzw. Diäthylamin versetzt. Unter starker Selbsterwärmung trat eine schnelle Umsetzung ein, wobei der Di-ester in Lösung ging. Die klare Lösung wurde noch 15 Min. auf einem siedenden Wasserbad erhitzt und anschließend mit viel Wasser verdünnt. Die Dithiocarbamidsäureester schieden sich beim Erkalten als klare Öle, die bald kristallin erstarrten, oder auch gleich als feste Kristallmassen aus. Die Rohprodukte wurden mit Wasser aminfrei gewaschen. Die als Verunreinigungen enthaltenen Disulfide wurden durch Umkristallisation leicht entfernt. Die Ausbeuten der rohen Dithiocarbamidsäureester sind auf die eingesetzten Trithiokohlensäure-di-ester bezogen.

2. Herstellung der Hydrazin-dithio-carbonsäurearylester (s. Tab. 2)

0,01 Mol Trithiokohlensäure-di-arylester wurde in 10 cm³ Dioxan oder Alkohol in der Wärme gelöst und mit einer Mischung von 0,01 Mol 100proz. Hydrazinhydrat und 5 cm³ Dioxan oder Alkohol versetzt. Es wurde solange unter Rückfluß gekocht, bis die tiefgelbe Farbe des Di-esters verschwunden war. Die Hydrazin-dithio-carbonsäurearylester schieden sich beim Erkalten aus oder wurden durch Zusatz von Wasser gefällt. Die Rohprodukte

waren durch etwas Thiocarbohydrazid und die entsprechenden Thiophenole bzw. Disulfide verunreinigt und konnten durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Die Ausbeuten der Rohprodukte sind auf eingesetzten Di-ester berechnet.

3. Herstellung der Phenylhydrazin-dithio-carbonsäurearylester (s. Tab. 2)

0,01 Mol Trithiokohlensäure-diarylester wurde in 50 cm³ Äther gelöst und mit 0,025 Mol Phenylhydrazin versetzt. Bei der Verwendung von Trithiokohlensäure-di-(2,5-dichlorphenyl)-ester wurde zweckmäßig im gleichen Volumen Benzol gearbeitet. Nach 4–5stündigem Kochen unter Rückfluß wurde etwas eingeengt. Die Phenylhydrazin-dithio-carbonsäurearylester kristallisierten beim Erkalten als gefärbte Produkte aus, die nach dem Waschen mit wenig eiskaltem Äther oder Benzol reinweiß erhalten wurden. Wegen Zersetzungsgefahr ist beim Umkristallisieren ein längeres Erhitzen im Lösungsmittel zu vermeiden.

Wolfen (Kr. Bitterfeld), Chemisch-Biologisches Institut des VEB Farbenfabrik Wolfen und Halle/Saale, Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1962.