

ZUM THERMISCHEN VERHALTEN VON ALKYLAMMONIUM-
UND KALIUM-N-ALKYLTHIOCARBAMATEN

W. MÜLLER-LITZ und M. MORTAG

*Padagogische Hochschule »Dr. Theodor Neubauer« Erfurt-Mühlhausen,
Hochschulbereich Mühlhausen, Sektion Chemie/Biologie, D. D. R.*

(Eingegangen am 5. März, 1979)

The thermal behaviours of alkylammonium and potassium N-alkylthiocarbamates of general formula $(RNH_3)(RHNXY)$ (where $X = Y = S$ or $X = S$ and $Y = O$; $R = n-C_3H_7, i-C_3H_7, n-C_4H_9, i-C_4H_9$ or $c-C_6H_{11}$) and $K(RHNCO)$ (where $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, n-C_4H_9, i-C_4H_9$ or $c-C_6H_{11}$) were investigated. The decomposition mechanisms exhibit a similar character for all studied compounds. In the course of thermolysis symmetric dialkylureas and dialkylthioureas, as well as amines, CS_2 (or COS) and H_2S are formed. The alkylammonium thiocarbamates decompose without any residue, whereas with potassium monothiocarbamates potassium sulfate is left as a residue. For the process of urea and thiourea formation during the first step of decomposition, the activation energies were computed for some compounds.

Ammonium- bzw. Alkylammonium-N-alkylmono- und -dithiocarbamate zersetzen sich thermisch zu N, N' -Dialkylharn- bzw. -thioharnstoffen [z. B. 1–4]. Eine genauere Untersuchung der Zersetzungsmechanismen sowie deren Quantifizierung wurde nach unserer Kenntnis bisher nicht vorgenommen.

Wir unterzogen eine Reihe von Alkylammonium-N-alkylthiocarbamaten $(RNH_3)(RHNXY)$ (mit $X=Y=S$ und $X=S, Y=O$; $R = n-C_3H_7, i-C_3H_7, n-C_4H_9, i-C_4H_9, c-C_6H_{11}$) und Kalium-N-alkylmonothiocarbamaten $(KRHNCO)$ (mit $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, n-C_4H_9, i-C_4H_9, c-C_6H_{11}$) (Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen vgl. [5–7]) einer systematischen thermischen Untersuchung mit dem Derivatographen Typ 3427, System Paulik–Paulik–Erdey, der Firma MOM-Budapest in Luftatmosphäre. Die Meßbedingungen waren: Masse der Proben: 200–300 mg in Thermokeramiktiegel, Inertprobe: $\alpha-Al_2O_3$ Temperaturprogramm: $5^\circ/500^\circ$ bzw. $10^\circ/1000^\circ$ in statischer Luftatmosphäre.

In der Tabelle 1 sind die TG- und DTG-Ergebnisse der Untersuchungen an Alkylammonium-N-alkylmono- und -dithiocarbamaten zusammengestellt. Der thermische Abbau erfolgt in zwei deutlich erkennbaren endothermen Stufen (I und III in Tab. 1, Abb. 1). Als Abbauprodukte verbleiben nach der ersten Stufe N, N' -Dialkylharn- bzw. -thioharnstoffe:

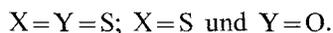
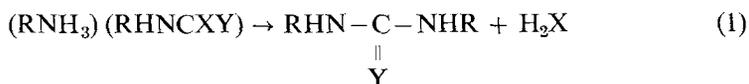


Tabelle 1

TG- und DTG-Daten der Verbindungen (RNH₃)(RHNCXY) (in Luft)

Verbindung	$\Delta T, ^\circ\text{C}^a$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}^b$	$\Delta m, \%$ ^c
I			
$X = Y = S$			
R = <i>n</i> -C ₃ H ₇	60–153	132	31.95
<i>i</i> -C ₃ H ₇	81–162	138	59.36
<i>n</i> -C ₄ H ₉	86–165	132	23.42
<i>i</i> -C ₄ H ₉	79–162	135	33.33
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	116–173	152	20.44
$X = S, Y = O$			
R = <i>n</i> -C ₃ H ₇	60–173	124	67.96
<i>i</i> -C ₃ H ₇	53–187	148	68.69
<i>n</i> -C ₄ H ₉	70–178	131	51.55
<i>i</i> -C ₄ H ₉	50–150	118	70.59
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	58–160	133	68.04
II			
$X = Y = S$			
R = <i>n</i> -C ₃ H ₇	153–220	212	23.67
<i>n</i> -C ₄ H ₉	165–238	234	33.54
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	173–228	226	16.06
$X = S, Y = O$			
R = <i>n</i> -C ₃ H ₇	173–248	242	16.02
<i>n</i> -C ₄ H ₉	178–230	228	12.37
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	160–236	233	9.28
III			
$X = Y = S$			
R = <i>n</i> -C ₃ H ₇	220–282	247	44.38
<i>i</i> -C ₃ H ₇	162–237	217	40.64
<i>n</i> -C ₄ H ₉	238–308	264	43.04
<i>i</i> -C ₄ H ₉	162–289	258	66.67
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	228–308	258	63.5
$X = S, Y = O$			
R = <i>n</i> -C ₃ H ₇	248–308	270	16.02
<i>i</i> -C ₃ H ₇	187–320	251	31.31
<i>n</i> -C ₄ H ₉	230–300	278	36.08
<i>i</i> -C ₄ H ₉	150–270	239	29.41
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	236–280	257	22.68

^aTemp.-Intervall des Masseverlustes, ^bTemp. des DTG-Maximums, ^cMasseverlust.

Die Rückstände wurden eindeutig analytisch (Tab. 2) und IR-spektroskopisch (Abb. 3 und 4) als Harn- bzw. Thioharnstoffe identifiziert. Die Ausbeuten an diesen Harnstoffen liegen sämtlich sehr deutlich unter den theoretisch möglichen, so daß neben deren Bildung ein weiterer Prozeß ablaufen muß. Es gelang uns, als weitere Abbauprodukte Spuren der Amine RNH_2 , der CXY-Verbindungen sowie größere Mengen der aus diesen Verbindungen reproduzierten Thiocarbamate nachzuweisen. Demzufolge läuft neben der Hauptreaktion (1) noch die thermische

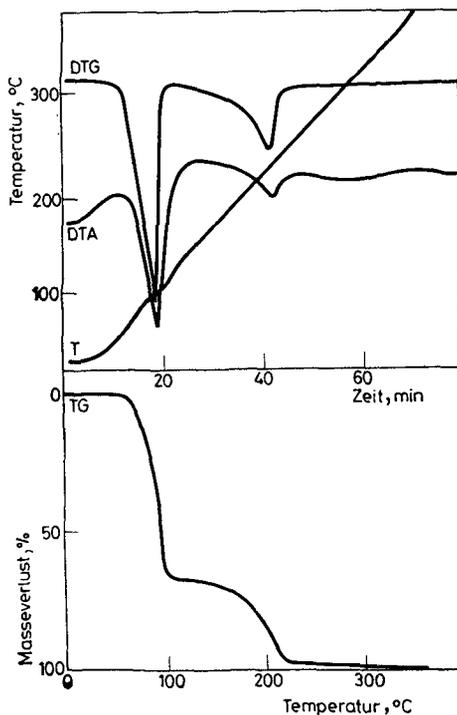


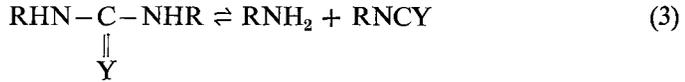
Abb. 1. TG-, DTG- und DTA-Kurven von $(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHCOS})$

Dissoziation der Thiocarbamate in Amin und das CXY-Molekül ab:



So ist auch die in Abhängigkeit von der Flüchtigkeit des Amins und der CXY Verbindung variierende Ausbeute an Harn- bzw. Thioharnstoffen leicht zu erklären. Durch Erhöhung des Druckes beim thermischen Abbau kann diese Nebenreaktion weitgehend ausgeschlossen und die Harn- bzw. Thioharnstoffausbeute beträchtlich gesteigert werden. Die letzte Abbaustufe (III in Tab. 1) erklärt sich bei allen Verbindungen aus dem quantitativen Verdampfen der in der ersten

Abbaustufe gebildeten Harn- bzw. Thioharnstoffe. Es muß ferner beachtet werden, daß bei diesen Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen den Harn- bzw. Thioharnstoffen und Isocyanat bzw. Isothiocyanat vorliegt:



Die letzteren sind jedoch nur in geringen Spuren nachweisbar, da sich beim Abkühlen sofort die Harnstoffe reproduzieren. Liegt der Siedepunkt der Harn- bzw. Thioharnstoffe beträchtlich über der Temperatur, bei der die erste Abbaustufe

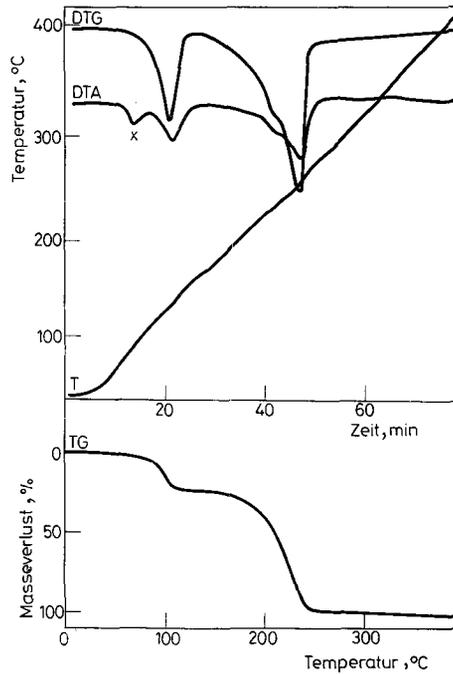


Abb. 2. TG-, DTG- und DTA-Kurven von $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)(n\text{-C}_4\text{H}_6\text{NHCS}_2)$, x: Schmelzpunkt

Tabelle 2

Analyse der Rückstände nach der ersten Abbaustufe von $(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHCXY})$ und Vergleich mit den theoretischen Werten der entsprechenden Harnstoffe (in %)

Verbindung	C	H	N	S
$X = Y = S$	52.13	10.41	17.68	19.8
N,N'-Di- <i>n</i> -propylthioharnstoff	52.45	10.06	17.48	20.0
$X = S, Y = O$	58.22	11.57	19.72	
N,N'-Di- <i>n</i> -propylharnstoff	58.29	11.18	19.43	

beendet ist, tritt häufig noch eine kleinere endotherme Zwischenstufe (II in Tab. 1, Abb. 2) auf, die sich aus dem Verdampfen der Verbindung RNCY und des Amins erklärt. Der thermische Abbau ist in allen Fällen beendet, wenn der gesamte Harnstoff quantitativ verdampft ist. Für den technisch interessanten Prozeß der Harn- bzw. Thioharnstoffbildung während der ersten Abbaustufe

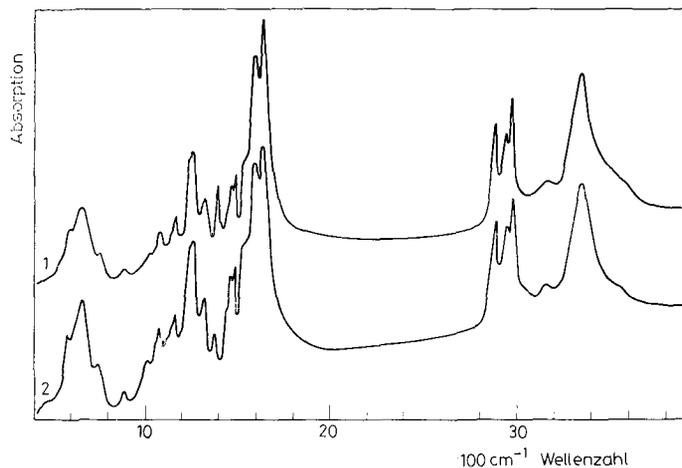


Abb. 3. IR-Spektren: 1 Rückstand nach der ersten Abbaustufe von ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3$) ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHCOS}$); 2 $\text{N,N}'\text{-Di-}n\text{-propylharnstoff}$

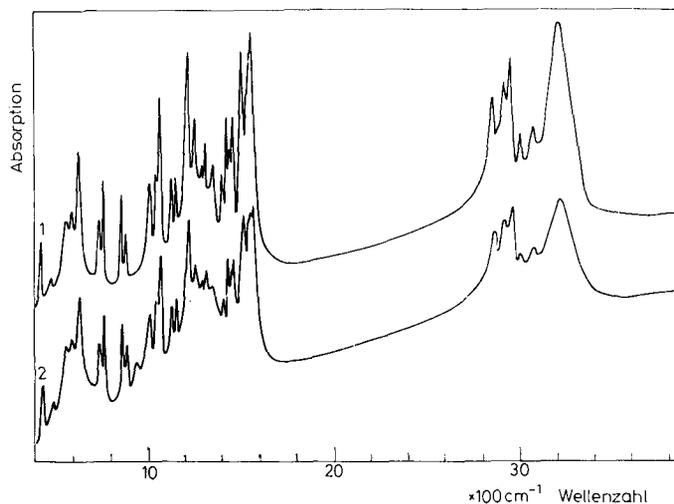


Abb. 4. IR-Spektren: 1 Rückstand nach der ersten Abbaustufe von ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3$) ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHCS}_2$); 2 $\text{N,N}'\text{-Di-}n\text{-propylthioharnstoff}$

wurde nach der Methode von Horowitz und Metzger [8, 9] die Aktivierungsenergie für einige Verbindungen berechnet (Tab. 3).

Die thermische Zersetzung der Kalium-N-alkylmonothiocarbamate verläuft im wesentlichen analog der Alkylammonium-N-alkylthiocarbamate. Es wer-

Tabelle 3

Aktivierungsenergien für die erste Abbaustufe der Verbindungen $(RNH_3)(RHNCXY)$

Verbindung	Aktivierungsenergie, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$X = Y = S$	
$R = n\text{-C}_3\text{H}_7$	+ 127.9
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	+ 183.2
$X = S, Y = O$	
$R = n\text{-C}_3\text{H}_7$	+ 100.4
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	+ 79.2
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	+ 108.8
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	+ 116.5
$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	+ 125.9

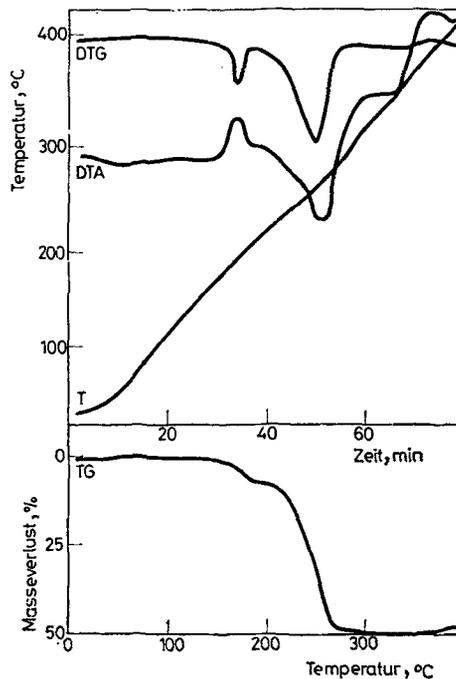


Abb. 5. TG-, DTG- und DTA-Kurven von $K(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHCOS})$

den zwei Abbaustufen beobachtet, die aber weniger scharf getrennt sind und meistens ineinander übergehen (Abb. 5, Tab. 4). Während der ersten exothermen Stufe wird Harnstoff, COS und Kaliumsulfid gebildet:

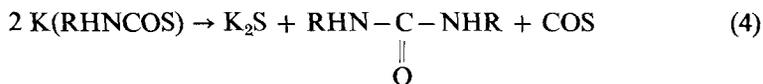


Tabelle 4

TG- und DTG-Daten der Verbindungen K(RHNCOS) (in Luft)

Verbindung	$\Delta T, ^\circ\text{C}^a$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}^b$	$\Delta m, \%^c$
I			
R = CH ₃	50–142	125	16.2
C ₂ H ₅	150–210	198 ^e	4.9
<i>n</i> -C ₃ H ₇	180–220	195	6.7
<i>i</i> -C ₃ H ₇	120–180	175	7.5
<i>n</i> -C ₄ H ₉	170–210	195	5.9
<i>i</i> -C ₄ H ₉	130–210	195 ^e	14.4
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	50–136	120	9.8
II			
R = CH ₃	142–275	210 ^e , 250	22.1
C ₂ H ₅	210–280	255	36.3
<i>n</i> -C ₃ H ₇	220–290	242 ^e , 260	37.2
<i>i</i> -C ₃ H ₇	180–260	225	35.4
<i>n</i> -C ₄ H ₉	210–300	245 ^e , 270	43.9
<i>i</i> -C ₄ H ₉	210–285	240 ^e , 265	34.1
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	135–290	165, 210 ^e , 265	45.1
Rückstand, %			
	aus TG	theor. ^d	
R = CH ₃	65.0	67.42	
C ₂ H ₅	60.8	60.83	
<i>n</i> -C ₃ H ₇	55.4	55.40	
<i>i</i> -C ₃ H ₇	57.1	55.40	
<i>n</i> -C ₄ H ₉	51.0	50.87	
<i>i</i> -C ₄ H ₉	51.9	50.87	
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	44.6	44.23	

^a Temp.-Intervall des Masseverlustes, ^b Temp. des DTG-Maximums, ^c Masseverlust, ^d auf K₂SO₄ bezogen, ^e Die DTG-Kurve setzt sich aus mehreren Schultern und Maxima zusammen, die nicht exakt separierbar sind.

Daneben treten geringe Spuren von Amin und H_2S auf, die eventuell aus im Prozeß gebildeten Alkylammonium-N-alkylmonothiocarbamaten stammen können. Die angedeutete erste Abbaustufe erreicht nicht die Werte, die für den Masseverlust nach Gl. (4) zu erwarten sind. Die Ursache dürfte in der noch nicht abgeschlossenen Zersetzung, in der aber bereits einsetzenden Verdampfung des Harnstoffs und der beginnenden Oxydation des Kaliumsulfids zum Kaliumsulfat zu suchen

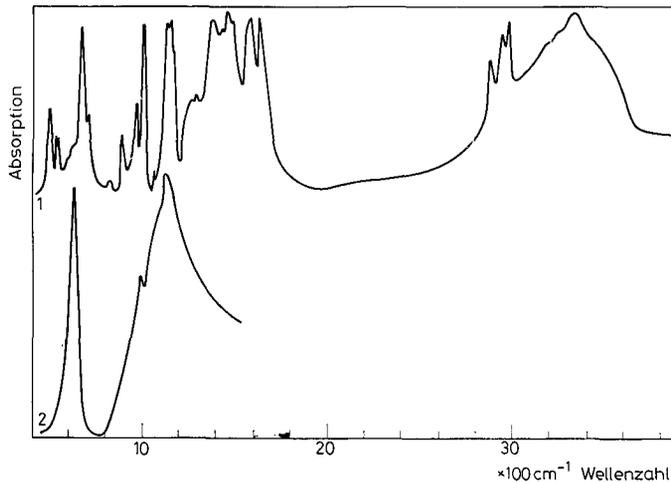


Abb. 6. IR-Spektren: 1 Rückstand nach der ersten Abbaustufe von $\text{K}(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHCOS})$; 2 K_2SO_4

sein. Das IR-Spektrum des Rückstandes nach dieser Stufe zeigt typische Amid-Banden des Harnstoffs aber auch bereits Sulfatbanden (Abb. 6). In der zweiten, sich sofort anschließenden endothermen Stufe werden diese Prozesse beschleunigt. Als einziger Rückstand des gesamten Thermoabbaus verbleibt Kaliumsulfat. Die Summe der Masseverluste der ersten und zweiten Stufe entspricht exakt diesem Ergebnis (vgl. Tab. 4). Die thermische Zersetzung ist bei allen Verbindungen zwischen 270 und 300° abgeschlossen. Das stimmt im wesentlichen mit den Beobachtungen bei den Alkylammonium-N-alkylthiocarbamaten überein, denn hier wie dort werden im letzten Schritt die Harnstoffe verdampft. Oberhalb 300° folgen einige weniger gut deutbare thermische Effekte, die sicherlich auf Sinter- und Umwandlungsprozesse des Kaliumsulfats zurückzuführen sind.

Literatur

1. A. KLEMENC, Z. Anorg. Allgem. Chem., 191 (1930) 246; Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem., 36 (1930) 799; DRP 537 765, 12. 11. 1931.
2. G. J. M. VAN DER KERK, H. G. J. OVERMARS und G. M. VAN DER WANT, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 74 (1955) 1301.

3. R. A. FRANZ, USP 2 681 930, 22. 6. 1954.
4. E. Glanzstoff-AG, BRD-AS 2 015 010, 25. 11. 1971.
5. M. MORTAG, Dissertation, Mühlhausen 1979.
6. W. MÜLLER-LITZ und D. THOMZIK, J. Prakt. Chem., 319 (1977) 677.
7. W. MÜLLER-LITZ und D. THOMZIK, Z. Chem., (in Vorbereitung).
8. H. H. HOROWITZ und G. METZGER, Anal. Chem., 35 (1963) 1464.
9. P. M. MADHUSUDANAN, K. K. MOHAMMED YUSUFF und C. G. RAMACHANDRAN NAIR, J. Thermal. Anal., 8 (1975) 31.

RÉSUMÉ — On a étudié le comportement thermique des N-alcoyl-thiocarbamates d'ammonium et de potassium de composition (RNH_3) $(RHNCXY)$, avec $X = Y = S$ ou $X = S$ et $Y = O$; $R = n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, $c-C_6H_{11}$ ainsi que des composés $K(RHNCOS)$ avec $R = CH_3$, C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, $c-C_6H_{11}$. Les mécanismes de décomposition montrent un caractère similaire pour tous les composés. Au cours de la thermolyse il se forme des dialcoylcarbamides symétriques ou des thiocarbamides ainsi que des amines, CS_2 (ou COS) et H_2S . Alors que les alcoylthiocarbamates d'ammonium se décomposent sans résidu, les monothiocarbamates de potassium donnent du sulfate de potassium comme résidu. On a calculé les énergies d'activation pour la réaction de formation de la carbamide ou de la thiocarbamide pendant la première étape de la décomposition des alcoylthiocarbamates d'ammonium.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde das thermische Verhalten von Alkylammonium- und Kalium-N-alkylthiocarbamaten der Zusammensetzung (RNH_3) $(RHNCXY)$ mit $X = Y = S$ oder $X = S$ und $Y = O$; $R = n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, $c-C_6H_{11}$ bzw. $K(RHNCOS)$ mit $R = CH_3$, C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, $c-C_6H_{11}$ untersucht. Die Zersetzungsmechanismen zeigen bei allen untersuchten Verbindungen einen ähnlichen Charakter. Im Verlaufe der Thermolyse entstehen symmetrische Dialkylharn- bzw. -thioharnstoffe sowie Amine, CS_2 (bzw. COS) und H_2S . Während sich die Alkylammoniumthiocarbamate ohne Rückstand zersetzen, verbleibt bei den Kaliummonothiocarbamaten Kaliumsulfat als Rückstand. Für den Prozeß der Harn- bzw. Thioharnstoffbildung während der ersten Abbaustufe der Alkylammoniumthiocarbamate wurden die Aktivierungsenergien berechnet.

Резюме — Исследовано термическое поведение солей N-алкалтиокарбаматов алкалиммония и калия общей формулы (RNH_3) $(RHNCXY)$, где $X = Y = S$ или $X = S$ и $Y = O$; $R = n-C_3H_7$, изо- C_3H_7 , $n-C_4H_9$, изо- C_4H_9 , цикло- C_6H_{11} и $K(RHNCOS)$ с $R = CH_3$, C_2H_5 , $n-C_3H_7$, изо- C_3H_7 , $n-C_4H_9$, изо- C_4H_9 и цикло- C_6H_{11} . Для всех изученных соединений установлен подобный механизм разложения. Во время термолиты получают как симметричные диалкилпроизводные мочевины и тиомочевины так и амины, CS_2 (соответственно COS) и H_2S . В то время как алкиламмониевые соли монотиокарбаматов разлагаются без какого-либо остатка, монотиокарбаты калия образуют в качестве остатка сульфат калия. В процессе образования мочевины и тиомочевины на первой стадии разложения, были вычислены энергии активации для некоторых соединений.