

Thiocarbamate und verwandte Verbindungen.

Mitteilung IX¹:

N-substituierte Monothiocarbamidsäure-S-R₁-ester.

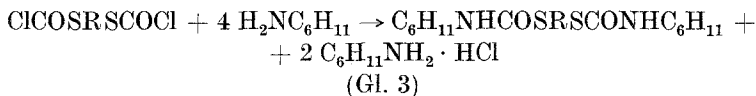
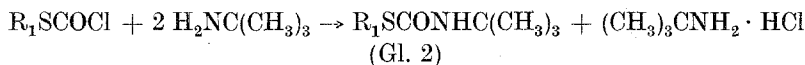
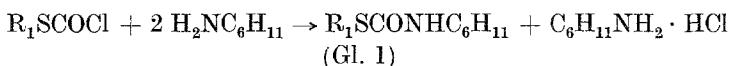
(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider und A. Kühl².

(Eingelangt am 1. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Unter Verwendung der in Mitteilung VIII¹ dieser Reihe beschriebenen Methode zur Herstellung N-substituierter Monothiocarbamidsäure-S-R₁-ester (I = R₁SCONHR₂) haben wir weitere I-Analoga synthetisiert. Die aus verschiedenen Monothiokohlen säurechloriden, R₁SCOCl, und Cyclohexylamin bzw. tert.-Butylamin erhaltenen I-Verbindungen (Gl. 1 und Gl. 2) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Auch bei der Umsetzung der



Bis-monothiokohlen säurechloride: ClCOSCH₂CH₂CH₂CH₂SCOCl und ClCOSCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SCOCl mit Cyclohexylamin im molaren Verhältnis 1 : 4 gemäß Gl. 3 erhielten wir die erwarteten I-Analogen: Bis-(N-Cyclohexyl-monothiocarbamidsäure)-S,S'-tetramethylen- und -pentamethylen-ester vom Schmp. 174 bzw. 138^{3,4}.

Als Beispiel sei die Herstellung des *N-Cyclohexyl-monothiocarbamidsäure-S-phenyl-esters* (II) beschrieben:

Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 5,2 g (0,03 Mol) S-Phenylmonothiokohlen säurechlorid vom Sdp.₁₃: 104^{o1} in 50 ccm Äther wurden langsam und unter Umrühren 5,94 g (0,06 Mol) Cyclohexylamin in 50 ccm Äther hinzugefügt, wobei unter Erwärmung sofort Reaktion eintrat. Nach Filtrieren wurde der Äther abdestilliert. Der zurück-

¹ Mitt. VIII, Mh. Chem. 84, 518 (1953).

² *Anschrift für den Schriftverkehr*: Doz. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ Sämtliche Schmelzpunkte unkorrigiert.

⁴ Eine andere Bezeichnung für diese beiden I-Analogen ist: S,S'-Bis-[N-cyclohexyl-carbamoyl]-butanthiol-(1,4) bzw. -pentandithiol-(1,5).

Tabelle I. N-substituierte Monothiocarbaminsäure-S-R₁-ester, R₁SCONHR₂, aus Monothiokohlenstoffchloriden, R₁SCOCl, und Aminen, H₂NR₂.

Laufende Nr.	R ₁	R ₂	Schmelzpunkt °C	Formel	% C		% H		% N	
					ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	CH ₃	C ₆ H ₁₁	113	C ₈ H ₁₅ ONS	55,5	55,9	8,7	8,5	8,1	8,0
2	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	67	C ₉ H ₁₇ ONS	57,7	57,7	9,1	8,9	7,5	7,7
3	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₁	45	C ₁₀ H ₁₉ ONS	59,7	60,0	9,4	9,8	7,0	7,1
4	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₁	68	C ₁₁ H ₂₁ ONS	61,3	60,9	9,8	9,9	6,5	6,8
5	n-C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	40	C ₁₂ H ₂₃ ONS	62,9	63,0	10,1	9,8	6,1	6,3
6	n-C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₁	36	C ₁₃ H ₂₅ ONS	64,1	64,0	10,3	10,7	5,8	5,7
7	n-C ₇ H ₁₅	C ₆ H ₁₁	57	C ₁₄ H ₂₇ ONS	65,3	65,2	10,6	11,1	5,5	5,6
8	n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₁	44	C ₁₅ H ₂₉ ONS	66,4	66,8	10,8	11,0	5,2	5,2
9	n-C ₉ H ₁₉	C ₆ H ₁₁	65,5	C ₁₆ H ₃₁ ONS	67,3	67,8	10,9	11,3	4,9	5,1
10	n-C ₁₀ H ₂₁	C ₆ H ₁₁	59	C ₁₇ H ₃₃ ONS	68,2	68,1	11,1	11,6	4,7	4,8
11	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	114	C ₁₃ H ₁₇ ONS	66,4	67,0	7,3	7,5	6,0	6,0
12	CH ₃ · C ₆ H ₄	C ₆ H ₁₁	125	C ₁₄ H ₁₉ ONS	67,4	66,9	7,6	7,7	5,6	5,9
13	Cl ⁴ · C ₆ H ₄	C ₆ H ₁₁	137—138	C ₁₃ H ₁₆ ONSCl	57,8	58,1	6,0	6,3	5,2	5,3
14	Br ⁴ · C ₆ H ₄	C ₆ H ₁₁	142—144	C ₁₃ H ₁₆ ONSBBr	—	—	—	—	4,5	4,7
15	CH ₃	C(CH ₃) ₃	88	C ₆ H ₁₃ ONS	—	—	—	—	9,5	9,6
16	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	115	C ₁₁ H ₁₅ ONS	63,1	63,7	7,2	7,2	6,7	7,0
17	CH ₃ ⁴ · C ₆ H ₄	C(CH ₃) ₃	118	C ₁₂ H ₁₇ ONS	64,5	64,3	7,6	7,5	6,3	6,3

bleibende Ester II wurde mehrmals aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute 75%. Vgl. Tabelle 1, lfd. Nr. 11.

Weitere Arbeitsvorschriften in Mitt. VIII¹.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

α - und β -1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan¹.

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider und A. Brand².

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 3. Sept. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Vor kurzem hat der eine von uns über die Konfiguration von α - und β -1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan (α - und β -I) berichtet¹. Von I lassen sich 10 Sessel-Konfigurationen³ aufschreiben (Tabelle 1⁴), von denen α -I die Konfiguration 1e2e(Br)4p5p(Cl) und β -I die Konfiguration 1e2e(Br)4e5e(Cl) zukommt. Im folgenden werden die Versuche, die zu diesem Ergebnis geführt haben und die noch nicht bekanntgegeben worden sind, beschrieben. Vgl. besonders den experimentellen Teil.

Tabelle 1. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexans (I)⁴.

Körper ⁵	Gegenkörper ⁵	Zahl der meta-p-(ortho-e)- Stellungen Körper : Gegenkörper
1,2 (Br) 4,5 (Cl)	1,2 (Br) 4,5 (Cl)	
I. e. e e. e	X. p. p p. p	0 : 2
II. e. e e. p	IX. p. p p. e	0 : 1
III. e. e p. e	VIII. p. p e. e	0 : 0 (1 : 1)
IV. e. p e. p	VII. p. e p. p	0 : 1
V. e. p e. e		
VI. e. p p. p		

¹ Fortsetzung der Mitt. XVIII der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen“, Mh. Chem. **83**, 1285 (1952).

² *Anschrift für den Schriftverkehr*: Doz. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ Einschließlich der Spiegelbilder: 20. Vgl. Tabelle 1.

⁴ In der Tabelle 1 der Mitt. XVIII¹ sind 6 Konfigurationen doppelt notiert.

⁵ Für Körper und Gegenkörper haben wir in früheren Arbeiten die Be-