

Thiocarbamate und verwandte Verbindungen.
Mitteilung VIII¹: N-substituierte Monothiocarbamidsäure-
S-R₁-ester.

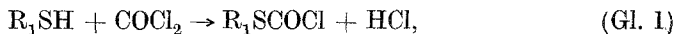
Von
R. Riemschneider und O. Lorenz².

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 16. März 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1953.)

Es wird über die Herstellung einiger N-substituierter
Monothiocarbamidsäure-S-R₁-ester berichtet.

Für spektroskopische Untersuchungen haben wir eine Reihe von N-substituierten Monothiocarbamidsäure-S-R₁-estern (I = R₁SCONHR₃ und R₁SCONR₂R₃) hergestellt. Die Synthese der I-Verbindungen erfolgte in zwei Stufen, und zwar wurden die gemäß Gleichung 1 aus Mercaptanen und Phosgen erhaltenen Monothiokohlensäurechloride (II = R₁SCOCl) mit primären bzw. sekundären Aminen im molaren Verhältnis 1:2 umgesetzt (Gl. 2):



Diese Methode eignet sich sowohl zur Gewinnung aliphatischer als auch aromatischer I-Verbindungen (Tabelle 2).

Experimenteller Teil.

Herstellung von Monothiokohlensäurechloriden (Tabelle 1).

Die Versuchsbedingungen bei der Umsetzung von Mercaptanen und Phosgen [Gl. (1)] haben wir folgendermaßen variiert:

a) In die Mercaptane wurde Phosgen unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Reaktionsdauer 1 bis 2 Tage.

¹ Mitt. VII, Mh. Chem. 84, 313 (1953).

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

Tabelle I. Monothiokohlensäurechloride, $R_1\text{SCOCl}$, aus Phosgen und Mercaptanen, $R_1\text{SH}^3$.

Lauf. Nr.	R_1	Aus- beute %	Sdp. ° C (mm) ⁴	Formel	% Cl	
					ber.	gef.
1	n-C ₄ H ₉	64	179 (760)	C ₅ H ₉ OSCl	23,2	22,8
2	n-C ₁₂ H ₂₅	18	146—149 (13)	C ₁₃ H ₂₅ OSCl	13,4	12,6
3	C ₆ H ₅	62	104 (13) ⁵	C ₇ H ₅ OSCl	20,5	20,3

b) Einem äquimolaren Gemisch von Mercaptanen und Phosgen (20%ig in Toluol) wurde unter Rühren und Kühlung tropfenweise 1 Mol NaOH als 10%ige wäbr. Natronlauge hinzugefügt. Die Reaktion trat momentan ein.

c) Zu einer 20%igen Lösung von 2 Mol Phosgen in Toluol wurde unter Kühlung nach und nach 1 Mol trockenes Bleimercaptid, $(R_1\text{S})_2\text{Pb}$, gegeben. Diese Methode erwies sich als die günstigste.

Beispiele.

Zu a. *S-Äthyl-monothiokohlensäurechlorid (III)*: In 31 g Äthylmercaptan wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz Phosgen bis zur Sättigung eingeleitet (2 Stdn.). Die nach mehreren Stunden eintretende HCl-Entwicklung war nach 2 Tagen beendet. Durch Destillation der Reaktionslösung erhielten wir 40 g III vom Sdp. 136°⁶.

Zu b. *S-n-Butyl-monothiokohlensäurechlorid (IV)*: In ein Gemisch von 70 g (0,78 Mol) n-Butylmercaptan und 77 g (0,78 Mol) Phosgen in 375 ccm Toluol wurde unter Kühlung eine Lösung von 31 g (0,78 Mol) NaOH in 400 ccm Wasser rasch zugetropft. Nach 1 Std. wurde im Scheidetrichter getrennt, die Toluollösung mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Vgl. Tabelle 1, lfd. Nr. 1.

Zu c. *S-n-Butyl-monothiokohlensäurechlorid (IV)*: Zu einer Lösung von 25 g (0,25 Mol) Phosgen in 125 ccm Toluol wurden 46 g (0,12 Mol) pulverisiertes Pb-n-Butylmercaptid portionsweise unter Kühlung gegeben. Das ausgefallene Bleichlorid wurde abgesaugt und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Ausbeute 26 g IV, das heißt 71% d. Th.

S-n-Lauryl-monothiokohlensäurechlorid (V): Zu einer Lösung von 18 g (0,18 Mol) Phosgen in 100 ccm Toluol wurden unter Kühlung in Portionen von je 1 bis 2 g 55 g (0,09 Mol) pulverisiertes Blei-n-laurylmercaptid gegeben; das ausgefallene Bleichlorid wurde abgesaugt und mit Toluol gewaschen. Der nach Abdestillieren des Toluols erhaltene *Kristallbrei* wurde abgenutscht und mit Toluol gewaschen. Aus dem Filtrat erhielten wir V durch fraktionierte Destillation im Vak. Vgl. Tabelle 1, lfd. Nr. 2.

Der abgesaugte *Kristallbrei* sowie der Rückstand der Vakuumdestillation wurden aus Äthanol umkristallisiert: 20 g Dithiokohlensäure-S,S'-dilauryl-ester vom Schmp. 33°.

C₂₅H₅₀O₁S₂ (430,8). Ber. C 69,7, H 11,7. Gef. C 70,0, H 11,7.

³ Als Nebenprodukte entstehen zum Teil Dithiokohlensäure-S,S'-ester. Vgl. unter Herstellung von S-n-Lauryl-monothiokohlensäurechlorid.

⁴ Nicht korrigiert.

⁵ S. Rivier, Bull. soc. séances France (4) 1, 733 (1912).

⁶ Vgl. auch O. Salomon, J. prakt. Chem. 7, 252 (1873).

Tabelle 2. N-substituierte Monothiocarbaminsäure-S-R₁-ester, R₁SCONR₂R₃, aus Monothiokohlen säurechloriden, R₁SCOCl, und Aminen, NHR₂R₃.

Lauf. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Ausbeute %	Schmp. ⁴ oder Sdp. (mm) ° C	Formel	% C		% H		% N	
							ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	74	41	C ₆ H ₁₃ ONS	48,9	49,2	8,9	8,2	9,5	9,8
2	n-C ₄ H ₉	H	C ₂ H ₅	67	121 (16)	C ₇ H ₁₅ ONS	52,1	52,5	9,4	9,1	—	—
3	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	65	112 (17)	C ₇ H ₁₅ ONS	—	—	—	—	8,7	8,7
4	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	65	145 (16)	C ₉ H ₁₉ ONS	57,1	57,3	10,1	10,2	—	—
5	n-C ₄ H ₉	CH ₃ —(CH ₂) ₃ —	—CH ₂	66	158 (16)	C ₁₀ H ₁₉ ONS	—	—	—	—	—	—
6	n-C ₁₂ H ₂₅	H	CH ₃	77	49	C ₁₄ H ₂₉ ONS	64,8	65,0	11,3	11,4	7,0	6,9
7	C ₆ H ₅	H	CH ₃	78	101	C ₈ H ₉ ONS	57,5	57,7	5,4	5,6	5,4	5,3
8	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₁₁	75	114	C ₁₃ H ₁₇ ONS	66,4	67,0	7,3	7,5	8,4	8,3
9	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	76	48	C ₉ H ₁₁ ONS	—	—	—	—	6,0	6,0
10	C ₆ H ₅	CH ₃ —(CH ₂) ₃ —	—CH ₂	70	62	C ₁₂ H ₁₅ ONS	65,1	64,9	6,8	7,1	7,7	7,8

⁷ Aminkomponente: Piperidin. Vgl. unter Herstellung von N-Cyclopentamethylen-monothiocarbaminsäure-S-phenyl-ester.

Anmerkung: Dithiokohlen säure-S,S'-diphenyl-ester (VI) vom Schmp. 43° wurde als Nebenprodukt bei der Herstellung von S-Phenyl-monothiokohlen säurechlorid in einer Ausbeute von 14% erhalten. VI kristallisiert jedoch nicht aus, sondern hinterblieb als Rückstand bei der Vakuumdestillation.

Herstellung von Monothiocarbaminsäure-S-R₁-estern (Tabelle 2).

Die Monothiokohlen säurechloride (II) und Amine oder NH₃ wurden in ätherischer Lösung umgesetzt [Gl. (2)]. Gasförmige Amine und NH₃ leiteten wir in die ätherische Lösung von II ein. Es erwies sich nicht als zweckmäßig, in alkoholischer Lösung zu arbeiten.

Beispiele.

N-Methyl-monothiocarbaminsäure-S-phenyl-ester: In eine Lösung von 5,2 g S-Phenyl-monothiokohlen säurechlorid in 50 ccm wasserfreiem Äther wurde unter Kühlung so lange ein trockener Methylamin(VIII)-strom eingeleitet, bis die Reaktionslösung kein VIII mehr aufnahm. Die Reaktion trat augenblicklich ein: Abscheidung von VIII-HCl. Nach Absaugen und Waschen des Niederschlages mit Äther und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein fast farbloser kristalliner Rückstand, der 2mal aus Hexan umkristallisiert wurde. Vgl. Tabelle 2, lfd. Nr. 7.

Anmerkung: Durch Einleiten von NH₃ statt VIII stellten wir in analoger Weise

Monothiocarbamidsäure-S-phenyl-ester (IX) vom Schmp. 98° dar. Mischschmp. mit einem auf anderem Wege⁸ hergestellten IX-Präparat ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

N-Cyclopentamethylen-monothiocarbamidsäure-S-phenyl-ester: Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 5,2 g S-Phenyl-monothiokohlensäurechlorid in 50 ccm Äther wurden langsam und unter Umrühren 5,5 g Piperidin in 50 ccm Äther hinzugefügt. Unter Erwärmung und Ausscheidung von Piperidin-HCl trat sofort Reaktion ein. Nach dem Abfiltrieren und Waschen des Niederschlages wurde der Äther abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb eine fast farblose kristalline Masse, die mehrfach aus Hexan umkristallisiert wurde. Vgl. Tabelle 2, lfd. Nr. 10.

⁸ Mitt. III, R. Riemschneider und F. Wojahn, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5905 (1951).