

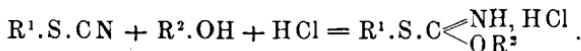
## 188. Angelo Knorr: Die Iminoester der Rhodanverbindungen.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

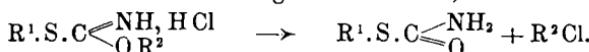
(Eingegangen am 4. Juli 1916.)

Gelegentlich seiner umfassenden Untersuchungen der Iminoester hat Pinner auch die Einwirkung von Salzsäuregas auf Rhodanester bei Gegenwart von absolutem Alkohol geprüft<sup>1</sup>). Er kam dabei zu dem Befund, daß sich keine den Iminoestern entsprechenden Produkte bilden.

Wie im Folgenden gezeigt wird, ist Pinner in diesem Punkt ein Irrtum unterlaufen. Ebenso glatt nämlich wie an gewöhnliche Nitrile kann man auch an solche der allgemeinen Formel R.S.CN, also die Rhodanester, Alkohole und Chlorwasserstoff anlagern, wobei die Chlorhydrate von Alkyl- bzw. Aryl-thiolkohlen-säure-iminoestern entstehen.



Diese Verbindungen sind als Iminoderivate der Monothiolkohlen-säure,  $HS.C \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ , zu betrachten. Sie sind weiße, gut krystallisierte, in reinem Zustand geruchlose Körper, die sich noch wesentlich leichter zersetzen wie die gewöhnlichen Iminoester-chlorhydrate. Schon bei längerem Stehen — besonders im Vakuum —, noch leichter beim Erwärmen, spalten sie nämlich Chloralkyl ab und gehen in die zugehörigen Alkylthiolkohlen-säure-amide über, die als Amino-thiolameisen-säureester in der Nomenklatur geführt werden<sup>2</sup>):



Ganz analog zerfallen bekanntlich die gewöhnlichen Iminoester-chlorhydrate in Säureamide und Chloralkyl<sup>3</sup>).

Der Zerfall der Alkyl-thiolkohlen-säure-iminoester-Chlorhydrate tritt um so leichter ein, je kleiner das Molekül des entstehenden Chloralkyls ist. Phenyl-thiolkohlen-säure-iminoisobutylester-Chlorhydrat ist verhältnismäßig beständig.

In Wasser und in Alkohol sind die Chlorhydrate spielend löslich, doch tritt rasch Zersetzung der Lösungen ein. So scheidet sich z. B. aus der kalten wässrigen Lösung des Chlorhydrats von Methyl-thiolkohlen-säure-iminoäthylester schon nach wenigen Minuten eine Gallerte von Methylthiolkohlen-säureamid (»Amino-thiolameisen-säure-methylester«)  $CH_3.S.CO.NH_2$  ab. In Äther und in Benzol sind die Chlorhydrate unlöslich; erwärmt man jedoch die benzolische Suspension, so erhält

<sup>1</sup>) B. 14, 1082 [1881]. <sup>2</sup>) Richter, 3. Aufl., Bd. 1, S. 74 u. 127.

<sup>3</sup>) Pinner, B. 10, 1892 [1877].

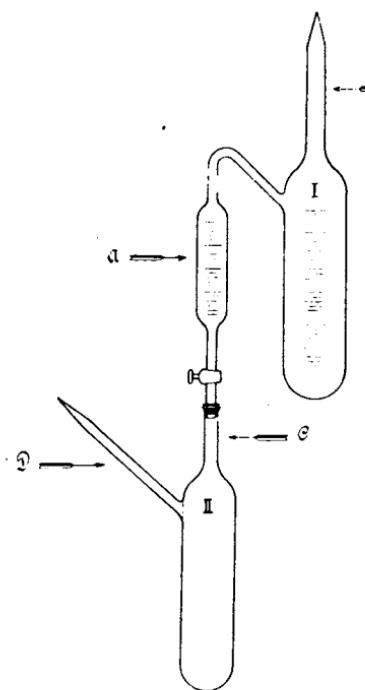
man rasch eine klare Lösung, aus der beim Erkalten ebenfalls das entsprechende Amid auskristallisiert. Zum Nachweis der Abspaltung von Chloralkyl bringt man am einfachsten 0.5—1 g eines der Chlorhydrate in ein Reagierglas, auf das man mit Gummistopfen ein zur Capillare ausgezogenes Glasrörchen setzt. Erwärmt man nun, bis Gasentwicklung eintritt, so kann man an der Capillare das entweichende Chloralkyl entzünden, das mit grüngesäumter Flamme abbrennt.

Infolge ihrer Empfindlichkeit ist bei der Darstellung der Alkylthiolkoholsäure-iminoester-Salze mit besonderer Sorgfalt Wasser auszuschließen, auch ein Überschuß von Chlorwasserstoff oder Alkohol als schädlich tunlichst zu vermeiden.

Folgende Darstellungsmethode erwies sich am zweckmäßigsten:

Man leitet in Äthylalkohol (über  $\text{CuSO}_4$  getrocknet) oder in Methylalkohol (über  $\text{BaO}$  destilliert) trocknen Chlorwasserstoff bei  $0^\circ$  bis zur Sättigung ein, wodurch Lösungen entstehen, die einem zufälligen Löslichkeitsverhältnis zufolge mit genügender Annäherung Alkohol und Chlorwasserstoff im molekularen Verhältnis 1:1 enthalten. Die Absättigung wird in einem Gefäß I nach Schlenk<sup>1)</sup> vorgenommen, dessen seitlicher Ansatz *a* (s. Figur) umgebogen und

zu einer kleinen Glashahnbürette mit Graduierung erweitert ist. Das Gefäß selbst trägt eine Teilung von 5 zu 5 ccm. Nach der Absättigung wird die obere Röhre *b* des Gefäßes zugeschmolzen, der Glashahn der Bürette geschlossen und so jedweder Zutritt von Feuchtigkeit verhindert. Aus dem Volumen und Gewicht des angewandten Alkohols, sowie der Volumen- und Gewichtszunahme nach der Absorption lässt sich der  $\text{HCl}$ -Gehalt der Lösung pro ccm ohne weiteres berechnen. Zum Gebrauch wird dann die berechnete Anzahl ccm Lösung (1 Mol.  $\text{HCl}$  auf 1 Mol. Rhodanid) in die Bürette durch Neigen des Gefäßes übergeführt. Der Ausfluß der Bürette wird mittels eines Gummistopfens auf dem oberen Ansatz *c* eines zweiten



<sup>1)</sup> B. 46, 2843 [1913].

gewöhnlichen Schlenk-Gefäßes II aufgesetzt. Dasselbe ist vorher gut zu trocknen und nach der Beschickung mit Rhodanester durch den seitlichen Ansatz *d* mit trockner Kohlensäure zu füllen. Es wird von außen mit Eis gekühlt. Öffnet man nunmehr den Bürettenhahn, so fließt die alkoholische Salzsäure zum Rhodanid; daß Gefäß II wird hierauf abgenommen und unter fortwährendem Durchleiten eines schwachen  $\text{CO}_2$ -Stromes bei *c* zugeschmolzen, schließlich auch noch bei *d*. Das Reaktionsgemisch bleibt unter Eiskühlung etwa zwölf Stunden sich selbst überlassen; nach dieser Zeit öffnet man die Capillare bei *d*, wobei nur geringer Gasdruck vorhanden sein darf, falls die Reaktion gut gelungen ist. Nun leitet man wieder Kohlensäure von *d* aus durch Gefäß II, nachdem man bei *c* die Spitze abgesprengt hat. Läßt man jetzt zu der Reaktionsflüssigkeit, die nur in wenigen Fällen bereits krystallisierte Ausscheidungen enthält, über Natrium getrockneten Äther fließen, so scheiden sich rasch reichliche Mengen von Krystallen des Iminoesterchlorhydrats ab. Nach kurzem Stehen werden sie auf eine Filtriervorrichtung nach Schlenk<sup>1)</sup>, die bei *d* aufgesetzt wird (Umschaltung des  $\text{CO}_2$ -Stroms!) hinübergespült, dort noch wiederholt mit trocknem Äther gewaschen und schließlich im  $\text{CO}_2$ -Strom getrocknet. Die zur Filtration dienende Apparatur erfüllt in diesem Falle nicht wie bei der Anwendung durch Schlenk den Zweck der Fernhaltung von Luftsauerstoff, sondern ermöglicht in bequemer Weise den vollkommenen Ausschluß von Luftfeuchtigkeit.

Die von Äther und Salzsäure befreiten Chlorhydrate sind nicht mehr hygroskopisch und können daher ohne weitere Vorsichtsmaßregeln im Exsiccator aufbewahrt werden. Sie geben bei sofortiger Analyse stimmende Werte. Die Ausbeuten sind wechselnd, in der Regel zwischen 30 % und 50 % der Theorie.

Es wurden auf diese Weise dargestellt und analysiert:

Methyl-thiolkohlsäure-iminoäthylester-Chlorhydrat,  $\text{CH}_3\text{S.C(OCH}_3\text{H}_5\text{):NH, HCl}$ , aus 1 Mol. Methylrhodanid + 1 Mol.  $\text{HCl}$  + 1 Mol. Äthylalkohol. Nadeln. Zersetzungspunkt unter Aufschäumen bei 84–85°, wobei sich Chloräthyl und Methylthiolkohlsäureamid bildet.

0.2204 g Sbst.: 18.0 ccm N (23°, 749 mm). — 0.1826 g Sbst. verbrauchen 11.9 ccm  $\text{1/10-n. AgNO}_3$ -Lösung.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ONS Cl. Ber. N 9.00, Cl 22.83.}$

Gef. • 9.02, • 23.13.

Äthyl-thiolkohlsäure-iminoäthylester-Chlorhydrat,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{S.C(OCH}_3\text{H}_5\text{):NH, HCl}$ , aus Äthylrhodanid und äthylalkohol-

<sup>1)</sup> B. 46, 2845 [1913].

lischer Salzsäure. Nadeln vom Zersetzungspunkt 74—75°. Spaltet sich in Chloräthyl und Äthylthiolkohlenäsäureamid.

0.1545 g Sbst.: 11.5 ccm N (22°, 738 mm). — 0.1760 g Sbst. verbrauchen 10.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

$C_5H_{12}ONSCl$ . Ber. N 8.26, Cl 20.94.

Gef. • 8.14, • 21.18.

Phenyl-thiolkohlenäsäure-iminoäthylester-Chlorhydrat,  $C_6H_5.S.C(O_{C_2H_5})_2:NH, HCl$ , aus Rhodanbenzol<sup>1)</sup> und äthylalkoholischer Salzsäure. Nadeln, Zersetzungspunkt 72—74° unter Bildung von Chloräthyl und Phenylthiolkohlenäsäureamid.

0.1826 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 718 mm).

$C_9H_{12}ONSCl$ , Ber. N 6.45. Gef. N 6.48.

Phenyl-thiolkohlenäsäure-iminoisobutylester-Chlorhydrat,  $C_6H_5.S.C(O_{C_4H_9})_2:NH, HCl$ , wurde dargestellt durch Sättigen eines Gemisches von molekularen Mengen Rhodanbenzol und trocknem Isobutylalkohol mit trocknem Chlorwasserstoff in einem Gefäß nach Schlenk bei 0°. Aufarbeitung nach zwölfstündigem Stehen unter Verschluß wie gewöhnlich: Nadeln vom Zersetzungspunkt 109—110°, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, da die Abspaltung von Chlorisobutyl und Bildung des Phenylthiolkohlenäsäureamids verhältnismäßig schwer erfolgt.

0.1544 g Sbst.: 0.3034 g CO<sub>2</sub>, 0.0924 g H<sub>2</sub>O. — 0.1360 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 716 mm).

$C_{11}H_{16}ONSCl$ . Ber. C 53.77, H 6.52, N 5.70.

Gef. • 53.59, • 6.65, • 5.81.

Weiterhin wurden dargestellt, aber nicht analysiert:

Methyl-thiolkohlenäsäure-iminomethylester-Chlorhydrat,  $CH_3.S.C(OCH_3)_2:NH, HCl$ , das niedrigste Glied der Reihe, aus Methylrhodanid und methylalkoholischer Salzsäure. Prismen, Zersetzungspunkt 60—62°, Zersetzungprodukte Chlormethyl und Methylthiolkohlenäsäureamid.

Äthyl-thiolkohlenäsäure-iminomethylester-Chlorhydrat,  $C_2H_5.S.C(OCH_3)_2:NH, HCl$ , Darstellung aus Äthylrhodanid mit methylalkoholischer Salzsäure, isomer mit der an erster Stelle beschriebenen Verbindung; gibt unter Chlormethyleabspaltung beim Zersetzungspunkt 48—49° Äthylthiolkohlenäsäureamid, während das aus Methylrhodanid erhaltene Äthyliminoesterchlorhydrat in Chloräthyl und Methylthiolkohlenäsäureamid zerfällt.

Isobutyl-thiolkohlenäsäure-iminoäthylester-Chlorhydrat,  $C_8H_{12}S.C(O_{C_2H_5})_2:NH, HCl$ , aus Isobutylrhodanid und äthylalkoh-

<sup>1)</sup> B. 23, 738 [1890].

lischer Salzsäure. Zersetzungspunkt 76°, wobei Isobutylthiolkohlen-säureamid entsteht.

Die freien Alkyl-(Aryl)-thiolkohlen-säure-iminoester sind wesentlich beständiger als ihre Chlorhydrate und lassen sich sogar unzersetzt im Vakuum destillieren. Man erhält sie, wenn man ihre Chlorhydrate in Äther suspendiert und unter fortwährendem Durchschütteln mit 33-proz. wäßriger Kaliumcarbonatlösung zersetzt. Die mit Natrium-sulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt beim Eindampfen die freien Iminoester, welche durch Rektifikation im Vakuum gereinigt werden.

Sie bilden dann wasserhelle, leicht bewegliche, brennbare Flüssigkeiten von schwachem Geruch. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ihre ätherischen Lösungen fallen sofort wieder die Chlorhydrate aus. Analyisiert wurden:

**Methyl-thiolkohlen-säure-iminoäthylester** (siedet bei 56° unter ca. 25 mm Druck).

0.3019 g Sbst.: 30.7 ccm N (16°, 750 mm).

$C_4H_9ONS$ . Ber. N 11.76. Gef. N 11.64.

**Phenyl-thiolkohlen-säure-iminoisobutylester.**

0.2656 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 710 mm).

$C_{11}H_{15}ONS$ . Ber. N 6.69. Gef. N 6.57.

Eine Reihe der aus den Alkyl- und Aryl-thiolkohlen-säure-imino-ester-Chlorhydraten durch Chloralkylabspaltung entstehenden Alkyl-(Aryl)-thiolkohlen-säureamide, der sogenannten Amino-thiolameisen-säureester, sind bereits bekannt<sup>1)</sup>.

Doch sind die Wege, die zu ihnen führten, als Darstellungs-methoden nicht oder schlecht geeignet. Die Verseifung der leicht zugänglichen — teilweise käuflichen — Rhodanide, wie sie der Weg über die Iminoester bezeichnet, liefert dagegen diese Amide in guter Aus-beute und ermöglicht auch die Darstellung bis jetzt noch nicht be-kannter Alkylthiolkohlen-säureamide.

Man geht am zweckmäßigsten von den Chlorhydraten der Imino-äthylester aus, da diese am leichtesten rein in befriedigender Aus-beute erhältlich sind. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade gehen sie in die schön krystallisierten Alkylthiolkohlen-säureamide über, die ohne weiteres rein sind, aber auch noch aus Benzol, Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert werden können. Beim Umkrystallisieren aus

<sup>1)</sup> Blankenborn, J. pr. [2] 16, 376; Wheeler n. Barnes, Am. 22, 144; Salomon, J. pr. [2] 7, 256, 10, 32; Fleischer, B. 9, 991 [1876]; Pinner, B. 14, 1083 [1881]; Rivier, Bl. [4] 1, 736; C. 1907, [2] 1159.

heißem Wasser erleiden sie teilweise Zersetzung, in kaltem Wasser sind sie so gut wie unlöslich.

So wird erhalten:

Methyl-thiolkohlen-säure-amid (»Amino-thiolameisensäure-methylester«)<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_3\text{S.CO.NH}_2$ , aus den Iminoesterchlorhydraten der Formel  $\text{CH}_3\text{S.C(OR):NH}$ ,  $\text{HCl}$  durch Chloralkylabspaltung. Es bildet Prismen, leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol und Ligroin, Schmp. 107°.

Äthyl-thiolkohlen-säure-amid (»Thio-urethan, Amino-thiolameisensäure-äthylester«)<sup>2)</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.CO.NH}_2$ , aus den salzsauren Iminoestern der Äthylthiolkohlen-säure. Krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in großen, weißen Blättern vom Schmp. 104°.

Isobutyl-thiolkohlen-säure-amid<sup>3)</sup> (»Amino-thiolameisensäure-isobutylester«),  $\text{C}_4\text{H}_9\text{S.CO.NH}_2$ , aus dem Chlorhydrat des Isobutyl-thiolkohlen-säure-iminoäthylesters. Kommt aus Benzol in glashellen Krystallblättern, die bei 102° schmelzen.

0.1643 g Sbst.: 16.1 ccm N (22°, 743 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONS}$ . Ber. N 10.53. Gef. N 10.79.

Phenyl-thiolkohlen-säure-amid (»Amino-thiolameisensäure-phenylester«)<sup>4)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S.CO.NH}_2$ , aus den Iminoestern der Phenylthiolkohlen-säure. Krystallisiert aus Benzol oder aus Wasser in Krystallblättern vom Schmp. 96—98° (Rivier 91—92°).

0.2022 g Sbst.: 17.0 ccm N (17°, 720 mm).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{ONS}$ . Ber. N 9.15. Gef. N 9.18.

Die Untersuchung der Iminoester aus Rhodaniden und ähnlich gebauten Nitrilen wird fortgesetzt.

---

<sup>1)</sup> Blankenhorn, loc. cit.      <sup>2)</sup> Salomon, loc. cit.

<sup>3)</sup> Wheeler, Barnes, loc. cit.      <sup>4)</sup> Rivier, loc. cit.