

64. Herbert Brintzinger*) und Karl Pfannstiel: Notiz über Nitrosoalkylcarbaminsäureester.

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. März 1948.)

Es wurden verschiedene Carbaminsäureester dargestellt und diese durch Einwirkung von nitrosen Gasen oder von Salpetriger Säure in die entsprechenden Nitrosoalkylcarbaminsäureester übergeführt.

Bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf Säure-Derivate der primären Amine, z. B. auf Urethane oder alkylierte Harnstoff-Derivate, entstehen Nitrosoverbindungen, ebenso wie bei der Reaktion zwischen Salpetriger Säure und sekundären Aminen. So erhält man bekanntlich aus Salpetriger Säure und Methylharnstoff den Nitrosomethylharnstoff, aus Salpetriger Säure und *N*-Methyl-urethan das Nitrosomethylurethan.

Wir stellten nun verschiedene bisher noch nicht beschriebene Carbaminsäureester und hieraus Nitrosocarbaminsäureester dar, wobei die Nitrosierung der Carbaminsäureester entweder durch Einleiten von nitrosen Gasen, die aus Natriumnitrit und Schwefelsäure entwickelt wurden, oder durch Salpetrige Säure in statu nascendi durchgeführt wurde, indem in Gegenwart des Carbaminsäureesters Salpetrige Säure aus Natriumnitrit und Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wurde.

Beschreibung der Versuche.

1.) Nitroso-methyl-carbaminsäuremethylester: Zu einer kaltgesättigten Methylamin-hydrochlorid-Lösung (1 Mol) gibt man ein Mol Chlorameisensäuremethylester und versetzt dann unter Rühren und Kühlen tropfenweise mit zwei Mol 8 *n* NaOH. Nach beendeter Reaktion schwimmt der Methylcarbaminsäuremethylester obenauf. Da er in Wasser nicht unlöslich ist, wird die Flüssigkeit noch ausgeäthert. Das erhaltene Produkt wird destilliert; Sdp.₁₇ 68°.

Der Methylcarbaminsäuremethylester wird mit dem gleichen Vol. Äther gemischt. In diese Flüssigkeit werden Stickoxyde (aus Natriumnitrit und Schwefelsäure) eingeleitet; das Reaktionsprodukt wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert. Gelbliche Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 60°; d₂₀ 1.2. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

C₃H₆O₃N₂ (118.1) Ber. C 30.51 H 5.08 N 23.73 Gef. C 30.34 H 5.12 N 23.59.

2.) Nitroso-methyl-carbaminsäure-β-chlor-äthylester: Zu 70 g Chlorameisensäure-β-chlor-äthylester, 40 g Methylamin-hydrochlorid und etwa 300 g fein zerstoßenem Eis läßt man unter Rühren 125 cem 8 *n* KOH tropfen; wenn notwendig, setzt man während der Reaktion noch etwas Eis zu. Nach beendetem Zutropfen der Kalilauge wird noch 1/4 Stde. weiter gerührt. Der entstandene Methylcarbaminsäure-β-chlor-äthylester wird bei der niedrigen Reaktionstemperatur teilweise fest; er wird aber nicht isoliert, sondern es werden 70 g Natriumnitrit in 200 cem Wasser zugesetzt und 250 cem 4 *n* H₂SO₄ langsam zuge tropft. Währenddessen wird das Rühren fortgesetzt und die Temperatur bei 0° bis höchstens 5° gehalten; das durch die Nitrosierung schwerer werdende Öl setzt sich dann ab. Nach 2 Stdn. nimmt man mit Chloroform auf, wäscht mit Wasser und trocknet die Chloroformlösung mit Natriumsulfat. Hierauf wird i. Vak. destilliert. Lachsrotes, geruchloses Öl vom Sdp.₂ 66°; d₂₀ 1.323. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Liefert mit Alkalilauge Diazomethan; zer setzt sich beim Erhitzen unter normalem Druck explosionsartig.

C₄H₇O₃N₂Cl (166.6) Ber. C 28.82 H 4.20 N 16.82 Cl 21.32

Gef. „ 28.55 „ 4.46 „ 16.72 „ 21.70.

3.) *N*-Äthyl-carbaminsäure-β-chlor-äthylester: In ein Gemisch von 60 g Chlorameisensäure-β-chlor-äthylester mit 200 g Eis wird Äthylamin eingeleitet bis eine Lackmuspapierprobe blau wird. Das entstandene Öl wird mit 50 cem Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet.

*) Z. Zt. Heidenheim/Brenz.

Nach dem Abziehen des Chloroforms destilliert i.Vak. das gesamte Öl einheitlich als wasserklares Öl vom Sdp., 83°; d_{20} 1.20. Geruch schwach an Acetessigester erinnernd; löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_6H_{10}O_2NCl$ (151.6) Ber. C 39.59 H 6.65 N 9.24 Cl 23.40
Gef. „ 39.75 „ 6.53 „ 9.40 „ 23.26.

4.) Nitroso-äthyl-carbaminsäure- β -chlor-äthylester: Zu 30 g *N*-Äthyl-carbaminsäure- β -chlor-äthylester in 100 ccm Äther werden 300 g Eis und 35 g Natriumnitrit in 70 ccm Wasser gegeben. Durch tropfen- oder teilweise Zugabe von 125 ccm 4 *n* H_2SO_4 wird Salpetrige Säure in Freiheit gesetzt. Das Reaktionsgefäß wird dann 3 Stdn. in Eiswasser gesetzt und anschließend noch 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Auf diese Weise wirkt die Salpetrige Säure nur langsam ein. Die äther. Lösung muß während einiger Minuten eine grüne Farbe annehmen, die bei längerem Stehenlassen, u. U. auch erst beim Waschen mit Wasser, in Rot übergeht. Nach dem Abtrennen der wäbr. Schicht wird die äther. Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid gut getrocknet; der Äther-Rückstand wird i.Vak. destilliert. Lachsrotes Öl vom Sdp., 85°; d_{20} 1.288. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_3H_9O_3N_2Cl$ (180.6) Ber. C 33.24 H 4.98 N 15.51 Cl 19.67
Gef. „ 33.09 „ 4.87 „ 15.89 „ 19.47.

5.) *N*-[β -Chlor-äthyl]-carbaminsäure-methylester: 40 g β -Chlor-äthylamin-hydrochlorid, 32 g Chlorameisensäure-methylester und 150 g zerstoßenes Eis werden zusammen bis zur Lösung des Hydrochlorids verrührt; dann werden unter weiterem Rühren 45 g Pyridin in kleinen Anteilen zugefügt. Man schüttelt mit 60 ccm Chloroform gut aus, trocknet die Chloroformlösung mit Natriumsulfat und destilliert. Nach dem Chloroform geht die Verbindung vollkommen konstant über. Farbloses Öl vom Sdp., 85°; d_{20} 1.233. Löslich in Äther, Chloroform usw.

$C_4H_8O_2NCl$ (137.5) Gef. C 34.90 H 5.86 N 10.19 Cl 25.78
Ber. „ 35.26 „ 5.93 „ 10.22 „ 25.62.

6.) [β -Chlor-äthyl]-nitroso-carbaminsäure-methylester: Zu 28 g *N*-[β -Chlor-äthyl]-carbaminsäure-methylester und 200 g fein zerstoßenem Eis werden 35 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser gegeben. Während man das Gemisch rührt, läßt man 125 ccm 4 *n* H_2SO_4 in $\frac{1}{2}$ Stde. zufließen. Man läßt die Temperatur auf etwa 15° ansteigen und setzt das Rühren noch 2 Stdn. fort, um eine vollständige Nitrosierung zu erreichen. Das abgeschiedene farbige Öl wird mit 80 ccm Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung zwei- bis dreimal mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Chloroforms i.Vak., zuletzt bei 30°/4 Torr, wird schon ein analysenreines Produkt erhalten. Wird das Öl destilliert, so darf die Badtemperatur 75° nicht überschreiten; man muß also bei sehr gutem Vakuum destillieren. In dicker Schicht lachsrot aussehendes, obstartig riechendes Öl vom Sdp., 50°; d_{20} 1.323. Löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Bei Einwirkung von Alkalilaugen tritt Gasentwicklung unter Verstärkung des obstartigen Geruchs auf. Überschichtet man dabei mit Äther, so färbt sich dieser gelb. Entsprechend der Diazomethanbildung dürfte hier das bisher noch unbekannte Chlordiazoäthan entstehen. Dieser Verbindung dürfte zur Einführung der Chlor-äthylgruppe Bedeutung zukommen.

$C_4H_7O_3N_2Cl$ (166.6) Ber. C 28.82 H 4.20 N 16.82 Cl 21.32
Gef. „ 28.87 „ 4.37 „ 17.03 „ 20.94.

7.) *N*-[β -Chlor-äthyl]-carbaminsäure- β -chlor-äthylester: 36 g β -Chlor-äthylamin-hydrochlorid werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 250 g zerstoßenem Eis und 43 g Chlorameisensäure- β -chlor-äthylester gut gerührt. Während des Rührens werden 48 g Pyridin tropfenweise zugefügt, wobei ein fester Stoff ausfällt. Ein etwaiges Ansteigen der Temperatur wird durch Zugabe von Eis zurückgedrängt. Man rührt, bis das Eis aufgetaut ist, saugt ab und wäscht mit Wasser gut aus. Das so gewonnene Produkt wird aus Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Farb- und geruchlose Krystalle vom Schmp. 36°; löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_5H_9O_2NCl_2$ (186.0) Ber. C 32.32 H 4.88 N 7.53 Cl 38.13
Gef. „ 32.32 „ 5.22 „ 7.64 „ 38.08.

8.) [β -Chlor-äthyl]-nitroso-carbaminsäure- β -chlor-äthylester: Zu 37 g *N*-[β -chlor-äthyl]-carbaminsäure- β -chlor-äthylester in 100 ccm Äther werden

300 g zerstoßenes Eis und 35 g Natriumnitrit in 70 ccm Wasser gegeben. Durch anteilweise Zugabe von 125 ccm 4 *n* H₂SO₄ wird Salpetrige Säure in Freiheit gesetzt. Dann läßt man, um diese nur sehr langsam einwirken zu lassen, das Reaktionsgefäß einige Stunden in Eiswasser und anschließend noch 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen. Benutzt man an Stelle von Äther als Lösungsmittel Chloroform, das schwerer als Wasser ist, so muß stets für gute Durchmischung mit Hilfe eines Rührwerks gesorgt werden.

Die nichtwäßr. Lösung muß längere Zeit eine grüne Farbe behalten, die später in Rot übergeht. Nach dem Abtrennen der wäßr. Schicht wird die Äther- bzw. Chloroformlösung einige Male mit Wasser durchgewaschen und mit Calciumchlorid gut getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. (zuletzt 1 Torr) bei gewöhnlicher Temperatur entfernt. Bei der Destillation des Produkts bei 122°/1 Torr wird ein Teil des Stickstoffmonoxyds aus der Verbindung wieder abgespalten; es ist daher richtiger, das nicht destillierte, aber praktisch einheitliche Rohprodukt zu verwenden. Rosafarbenes, schwach obstartig riechendes Öl vom Sdp.₁ 122°; d₂₀ 1.422. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

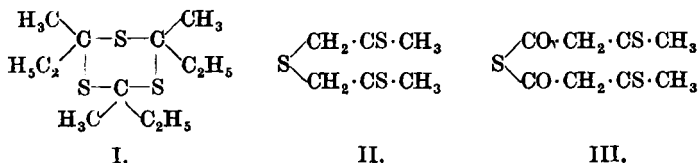
C₅H₈O₃N₂Cl₂ (215.0) Ber. C 27.91 H 3.75 N 13.03 Cl 32.98
Gef. „ 27.75 „ 4.02 „ 13.43 „ 32.68.

65. Herbert Brintzinger und Hans-Werner Ziegler: Notiz über Thioketone.

[Aus dem Institut für technische Chemie der Universität Jena.]
(Eingegangen am 20. März 1948.)

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Methyl-äthyl-keton, Monochloraceton bzw. Diketen wurden Tris-[thio-methyl-äthyl-keton], Bis-thioacetonyl-sulfid bzw. β-Thio-butanthiolsäure-anhydrid erhalten.

Thioketone werden durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ketone in konzentriert salzsaurer Lösung erhalten. Auf diese Weise stellten E. Baumann und E. Fromm¹⁾ Thioaceton und Thioacetophenon dar, die sich sofort nach der Entstehung trimerisieren. Durch gleichzeitiges Einleiten von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff in Cyclohexanon erhält man Trithiocyclohexanon. Trithioaceton ist eine sehr widerlich riechende Flüssigkeit, Trithioacetophenon bildet farblose Krystalle von aromatischem, in größerer Konzentration unangenehm lauchartigem Geruch, Trithiocyclohexanon farb- und geruchlose Krystalle.



Wir stellten aus Methyl-äthyl-keton, Monochloraceton bzw. Diketen mit Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff die bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen Tris-[thio-methyl-äthyl-keton] (I), Bis-thioacetonyl-sulfid (II) und β-Thio-butanthiolsäure-anhydrid (III) dar. Das Thio-methyl-äthyl-keton trimerisiert sich ebenso wie die oben angeführten Verbindungen. Bei der Behandlung von Monochloraceton mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff wird nicht nur der Ketosauerstoff durch Schwefel ersetzt, sondern es erfolgt auch noch eine Reaktion zwischen dem Schwefelwasserstoff und den Chlor-

¹⁾ E. Baumann u. E. Fromm, B. **22**, 1037, 2593 [1889]; **28**, 895 [1895].