

H. Böhme*) und W. Pasche

 α -Alkylmercapto- und α -Arylmercapto-alkylisocyanate

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

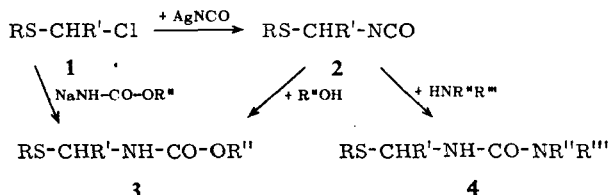
(Eingegangen am 4. September 1968)

Durch Umsetzung α -halogener Thioäther **1** mit Silbercyanat gewonnene α -Alkylmercapto- bzw. α -Arylmercapto-alkylisocyanate **2** reagieren mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen zu α -Mercaptoalkyl-carbamiden **4** und mit Alkoholen zu α -Mercaptoalkyl-carbamidsäureestern **3**.

 α -Alkylmercapto- and α -Arylmercapto-alkylisocyanates

α -Alkylmercapto- and α -arylmercapto-alkylisocyanates **2** were prepared from α -halo-sulfides **1** by reaction with silver cyanate. With ammonia, primary or secondary amines they give the corresponding α -mercaptoalkyl-ureas **4**; with alcohols, the α -mercaptoalkyl-urethans **3**.

Während für die Darstellung von α -Alkoxy-isocyanaten bereits mehrere Methoden angegeben wurden, sind die entsprechenden Schwefelverbindungen bisher kaum untersucht worden. Beschrieben wurde u. W. bisher nur die Gewinnung von Dodecyl- und Octadecylmercapto-methylisocyanat durch Curtius-Abbau der entsprechenden Alkylmercaptoessigsäureazide¹). Wir erhielten Verbindungen dieses Typs durch längeres Erhitzen von α -halogenierten Thioäthern²) **1** mit einer Suspension von Silbercyanat in absol. Äther. Die isolierten α -Alkylmercapto- bzw. α -Arylmercapto-alkylisocyanate **2** sind stark tränenreizende, unter Feuchtigkeitsausschluß beständige Flüssigkeiten und weisen die charakteristische Isocyanat-Bande bei 2247/cm auf. Sie liefern bei der Umsetzung mit Ammoniak sowie primären oder sekundären Aminen α -Mercaptoalkyl-harnstoffe **4** und mit Alkoholen α -Mercaptoalkyl-carbamidsäureester **3**. Beide Verbindungstypen sind bisher nicht bekannte



*) Herrn Prof. Dr. G. Schenck in langjähriger Verbundenheit zum 65. Geburtstag gewidmet.

¹) Heberlein Patent Corp. (Erf. W. Kaase und E. Walzmann), US Patent 2340757, C. A. 38, 4621 (1944).

²) H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1610 (1936); H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949).

Tabelle 1
 α -Mercaptoalkylisocyanate 2

R	R'	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Sdp. °	Torr	n _D	γ NCO cm ⁻¹
b CH_3	H	Methylmercapto-methylisocyanat	103,1	34	15	1,483/21°	2237
c C_2H_5	H	Äthylmercapto-methylisocyanat	117,2	50	15	1,478/20°	2247
d C_2H_5	CH_3	α -Äthylmercapto-äthylisocyanat	131,2	63—66	27		2247
e 	H	4-Chlorphenylmercapto-methylisocyanat	199,7	150—152	12	1,590/23°	2247
f 	H	Benzylmercapto-methylisocyanat	179,2	68—72	0,01	1,566/20°	2242

Tabelle 2. α -Mercaptoalkyl-carbamide 4

	R	R'	R''	R'''	Bruttoformel Mol.-Gew.	Schmp. ° aus	Analyse C H N S
b	CH ₃	H	CH ₃	H	(Methylmercaptomethyl- carbamoyl)-methylamin C ₄ H ₁₀ N ₂ OS 134,2	77—78 Toluol	Ber.: 35,80 7,51 20,87 23,89 Gef.: 35,59 7,43 21,06 23,58
c	CH ₃	H			(Methylmercaptomethyl- carbamoyl)-piperidin C ₈ H ₁₆ N ₂ OS 188,3	99—100 Benzol	Ber.: 51,03 8,56 14,92 17,03 Gef.: 51,24 8,75 15,15 17,25
d	CH ₃	H			(Methylmercaptomethyl- carbamoyl)-morpholin C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S 190,3	130—132 Methanol	Ber.: 44,18 7,42 14,72 16,85 Gef.: 44,29 7,34 14,72 16,60
e	CH ₃	H		H	(Methylmercaptomethyl- carbamoyl)-anilin C ₉ H ₁₂ N ₂ OS 196,3	131 Äthanol	Ber.: 55,10 6,16 14,27 16,34 Gef.: 55,15 6,13 14,31 16,10
f	C ₂ H ₅	H			(Äthylmercaptomethyl- carbamoyl)-pyrrolidin C ₈ H ₁₆ N ₂ OS 188,3	114—115 i-Propanol	Ber.: 51,03 8,56 14,88 17,03 Gef.: 51,13 8,64 15,23 16,25
g	C ₂ H ₅	H		H	(Äthylmercaptomethyl- carbamoyl)-anilin C ₁₀ H ₁₄ N ₂ OS 210,3	123 Methanol	Ber.: 57,10 6,71 13,32 15,25 Gef.: 57,03 6,74 13,32 15,15
h	C ₂ H ₅	CH ₃		H	[(α -Äthylmercapto)-äthyl- carbamoyl]-anilin C ₁₁ H ₁₆ N ₂ OS 224,3	150—151 Äthylacetat	Ber.: 58,89 7,19 12,49 14,30 Gef.: 58,81 7,08 12,82 14,09
i		H			(Phenylmercaptomethyl- carbamoyl)-morpholin C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂ S 252,3	94—95 Wasser	Ber.: 57,12 6,39 11,10 12,70 Gef.: 57,00 6,49 11,31 12,71
k		H		H	(Phenylmercaptomethyl- carbamoyl)-anilin C ₁₄ H ₁₄ N ₂ OS 258,3	110—111 Methanol	Ber.: 65,07 5,46 10,84 12,41 Gef.: 64,80 5,52 10,86 11,92
l		H			(p-Chlorphenylmercapto- methyl-carbamoyl)- morpholin C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ S 286,8	135 i-Propanol	Ber.: 50,26 5,27 9,77 11,18 Gef.: 50,62 5,32 10,12 11,43
m		H		H	(p-Chlorphenylmercapto- methyl-carbamoyl)-anilin C ₁₄ H ₁₃ ClN ₂ OS 292,8	149 Methanol	Ber.: 57,33 4,47 9,57 10,95 Gef.: 56,88 4,52 9,37 10,73
n		H	CH ₃	H	(Benzylmercaptomethyl- carbamoyl)-methylamin C ₁₀ H ₁₆ N ₂ OS 210,3	90 Äthanol	Ber.: 57,11 6,71 13,32 15,25 Gef.: 56,71 6,49 13,25 15,23
o		H		H	(Benzylmercaptomethyl- carbamoyl)-anilin C ₁₂ H ₁₆ N ₂ OS 272,4	121 Äthanol	Ber.: 66,13 5,92 10,28 11,77 Gef.: 65,76 6,05 10,56 11,33

Tabelle 3
 α -Mercaptoalkyl-carbamidsäureester 3

	R	R'	R''		Bruttoformel Mol.-Gew.	Sdp. ° Torr	nd °	Analyse		
								C	H	N S
b	CH ₃	H	C ₂ H ₅	Methylmercaptomethyl- carbamidsäure-äthylester	C ₆ H ₁₁ NO ₂ S 149,2	123 12		Ber.: 40,24 Gef.: 40,12	7,43 7,13	9,39 9,91
c	C ₂ H ₅	H	CH ₃	Äthylmercaptomethyl- carbamidsäure-methylester	C ₆ H ₁₁ NO ₂ S 149,2	118—120 14	1,4884 23	Ber.: 40,24 Gef.: 39,99	7,43 7,45	9,39 9,69
d	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	(α -Äthylmercaptoäthyl)- carbamidsäure-methylester	C ₆ H ₁₃ NO ₂ S 163,2	125—127 30		Ber.: 44,13 Gef.: 44,59	8,02 8,07	8,56 8,48
e	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	Phenylmercaptomethyl- carbamidsäure-äthylester	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ S 211,3	190—195 12		Ber.: 56,84 Gef.: 56,84	6,20 6,04	6,63 6,44
f	C ₆ H ₅	H	n-C ₄ H ₉	Phenylmercaptomethyl- carbamidsäure-n-butyl- ester	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂ S 239,3	118 0,01	1,5424 21	Ber.: 60,22 Gef.: 60,35	7,16 7,33	13,40 13,18

Abkömmlinge der gleichfalls nicht beschriebenen Aminomethyl-thioäther. Die Carbamidsäureester **3** sind in schlechter Ausbeute auch durch Umsetzung α -halogenierter Thioäther **1** mit in absol. Äther suspendierten Natriumsalzen von Urethanen zugänglich.

Den Farbwerken *Hoechst AG* und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Phenylmercapto-methylisocyanat (**2a**: R = C₆H₅; R' = H)

15,8 g Chlormethyl-phenyl-sulfid²⁾ wurden mit einer Suspension von 23 g frisch bereitetem und sorgfältig getrocknetem Silbercyanat in 150 ml absol. Äther 16 Std. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Man filtrierte ungelöstes Silbersalz ab, wusch mit Äther und fraktionierte. Ausbeute: 8,5 g (52 %) einer farblosen, stechend riechenden Flüssigkeit, Sdp.₁₃ 117°, n_D^{22} 1,567, $\nu_{N=C=O}$ 2252/cm.

C ₈ H ₇ NOS (165,2)	Ber.: C 58,16	H 4,28	S 19,41
	Gef.: C 57,55	H 4,50	S 19,88

In analoger Weise wurden die in Tab. 1 aufgeführten α -Alkyl- und α -Arylmercapto-alkylisocyanate gewonnen. Ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit wegen wurden sie meist direkt in die Derivate **3** bzw. **4** übergeführt.

Phenylmercaptomethyl-carbamid (**4a**: R = C₆H₅; R' = R'' = R''' = H)

In eine Lösung von 3,3 g **2a** in absol. Äther wurde unter Feuchtigkeitsausschluß trockenes Ammoniak eingeleitet. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Schmp. 101–102° (aus Äthanol), Ausbeute: 2,9 g (81 % d. Th.).

C ₈ H ₁₀ N ₂ OS (182,2)	Ber.: C 52,70	H 5,53	N 15,36	S 17,59
	Gef.: C 52,54	H 5,34	N 15,20	S 17,24

Analog entstanden in exothermer Reaktion die in Tab. 2 aufgeführten α -Alkyl- und α -Arylmercaptoalkyl-carbamide **3** aus den Isocyanaten und Aminen in äther. Lösung.

Methylmercaptomethyl-carbamidsäure-methylester (**3a**: R = R' = CH₃; R' = H)

4,1 g Methylmercaptomethyl-isocyanat wurden in 30 ml Methanol gelöst. Die sofort einsetzende, exotherme Reaktion wurde durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad beendet. Das bei 104°/20 Torr übergehende, farblose Destillat erstarrte alsbald und wurde durch Sublimation bei Raumtemp./10⁻² Torr gereinigt, Schmp. 38–41°, Ausbeute: 4,4 g (81 %).

C ₄ H ₉ NO ₂ S (135,2)	Ber.: C 35,53	H 6,71	N 10,36	S 23,70
	Gef.: C 35,51	H 6,75	N 10,83	S 23,22

Analog wurden die in Tab. 3 aufgeführten α -Alkyl- und α -Arylmercapto-alkyl-carbamidsäureester **3** gewonnen.