

Bestimmung von Dithiocarbamaten und Thiuramdisulfiden in Rohprodukten und formulierter Handelsware

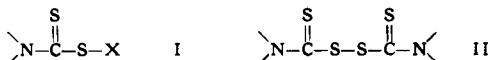
Von Dr. H. ROTH

Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Die Methode beruht auf der Abspaltung des Schwefelkohlenstoffs mit einem Pyridin-Ameisensäure-Gemisch, der üblichen Überführung des Schwefelkohlenstoffs in Xanthogenat und dessen jodometrischer Bestimmung. Nach Hinweisen für den Nachweis von Gemischen der Verbindungen wird das Verfahren als Konventionsmethode für Poly-Verbindungen und damit hergestellte kombinierte Produkte empfohlen.

Wegen ihrer guten pilztötenden Wirkung finden Derivate der Dithiocarbaminsäure (Dithiocarbamidsäure) (I) sowie deren Oxydationsprodukte, die Thiuramdisulfide (II) steigende Anwendung in der Schädlingsbekämpfung. Die zur Zeit in der Praxis verwendeten Verbindungen sind Zink- und Eisensalze der Dimethyl-dithiocarbaminsäure, Zink- und Mangansalze der Äthylen-bis-dithiocarbaminsäure, ferner Thiuramdisulfide der Dimethyl-dithiocarbaminsäure und der Pyrrolidyl-dithiocarbaminsäure¹⁾, eine Polyverbindung der Äthylen-bis-dithiocarbaminsäure und Gemische bzw. Umsetzungsprodukte der vorstehend angeführten Dithiocarbamate und Thiuramdisulfide, denen als weitere Fungizide Schwefel oder Kupferoxychlorid zugesetzt sein können.

Diese Thioverbindungen der allgemeinen Formel



wobei der Stickstoff einem primären oder sekundären Amin angehört, wurden wegen des hohen Schwefelgehaltes bereits als Vulkanisierungsbeschleuniger verwendet, bevor ihre gute fungizide Wirkung erkannt worden war²⁾.

Da zur Bestimmung der Wirkstoffe in Rohprodukten die Elementaranalyse unbrauchbar ist, spaltet man solche Produkte, bei gegebenenfalls gleichzeitiger Reduktion der Thiuramdisulfide, in das entsprechende Amin und in Schwefelkohlenstoff auf. Das Amin in Routineuntersuchungen zu bestimmen, wäre zu langwierig und bei formulierter Handelsware wegen basischer Begleitsubstanzen auch unsicher. Man führt das abgespaltene Amin zweckmäßig mit 4,4'-Dichlordiphenyl-disulfimid³⁾ in das scharf schmelzende Salz über. Der Nachweis, ob ein Dithiocarbamat oder ein Thiuramdisulfid vorliegt, gelingt am besten über das Kation des Dithiocarbamats. Die Methoden zur Bestimmung des abgespaltenen Schwefelkohlenstoffs beruhen auf der Umsetzung des CS₂ mit alkoholischem Alkali zum „Xanthogenat“ nach A. W. Hofmann⁴⁾ und dessen Oxydation mit Jod zum „Dixanthogenat“. Aus dem Jodverbrauch wird der CS₂-Gehalt bzw. die Wirkstoffmenge berechnet.

Zur Spaltung der Dithiocarbamate durch Kochen unter Rückfluß dienten bislang Schwefelsäure^{2, 5, 6)}, Phosphor-

säure^{7, 8)} und Citronensäure⁹⁾, wobei zur Reduktion von Thiuramdisulfiden Magnesium in verd. Schwefelsäure empfohlen wurde²⁾. Wie wir an einigen ganz reinen Thiuramdisulfiden beobachteten, reduziert das Magnesium jedoch zu stark (Bildung von Schwefelwasserstoff und Abnahme des abspaltbaren Schwefelkohlenstoffs). Ein Pyridin-Ameisensäure-Gemisch ist hingegen wegen guter Lösungseigenschaft und milder Reduktionswirkung der Aldehydgruppe nicht allein zur Spaltung von Thiuramdisulfiden, sondern auch von Dithiocarbamaten sehr geeignet.

Bei reinen Verbindungen ist es gleichgültig, ob man nach Lösen der Analysenprobe in Pyridin die Spaltung mit Phosphorsäure oder Ameisensäure vornimmt. Bei der Spaltung von Dithiocarbamaten mit verd. Schwefelsäure nach Clarke und Mitarbb.⁶⁾ erhält man gleiche Analyseergebnisse wie nach Spaltung mit Pyridin-Ameisensäure (siehe Tabelle 1).

Die Methode von Clarke und Mitarbb. ist in der beschriebenen Art zur Bestimmung von Thiuramdisulfiden jedoch unbrauchbar; die bisher geprüften Thiuramdisulfide lösen sich in heißer verdünnter Schwefelsäure nicht oder nur zögernd. In Gemischen beider Verbindungstypen mögen Dithiocarbamate die Rolle eines Lösungsvermittlers übernehmen, doch ist dies ungewiß.

Bereitet schon die Herstellung reiner Thioverbindungen im Laboratorium einige Schwierigkeiten, so ist in Rohprodukten mit schwankenden Mengen von Begleitsubstanzen zu rechnen, die, gleichgültig welche Säure zur Spaltung benutzt wird, zum Teil Schwefelwasserstoff abspalten. Besonders Feuchtigkeit erhöht die Menge an abspaltbarem Schwefelwasserstoff reiner und technischer Produkte.

Des weiteren fiel uns auf, daß bei der Analyse von Rohprodukten und Handelsware auf Basis der Äthylen-bis-dithiocarbaminsäure mit zunehmender Verunreinigung der Produkte oft das nach Phosphorsäure-Spaltung titrierte „CS₂“ gegenüber dem nach Ameisensäure- oder Schwefelsäure-Spaltung erhaltenen höher lag. Wie wir mit Viles-Reagens¹⁰⁾ nachweisen konnten, sind die überhöhten Werte auf Kohlenstoffoxysulfid zurückzuführen¹¹⁾. Somit scheidet die zur Spaltung von Thioverbindungen mit über 90 % Reinheit gut brauchbare Phosphorsäure für die Analyse von Rohprodukten wie die verd. Schwefelsäure für Thiuramdisulfide aus.

Die Pyridin-Ameisensäure-Methode

Wegen ihrer universellen Anwendbarkeit wird die Pyridin-Ameisensäure-Methode ausführlich beschrieben. Sie ermöglicht es auch, Rohprodukte geringer Reinheit auf $\pm 0,5\%$ genau zu analysieren. Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen enthält das mit Pyridin-Ameisensäure aus

¹⁾ Im Pflanzenschutz gebräuchlich für Di-tetramethylen-thiuramdisulfid. Analog werden die Pentamethylen-dithiocarbamate und die Thiuramdisulfide Piperidyl-Verbindungen genannt.

²⁾ T. Callan u. N. Strafford, J. Soc. Chem. Industry 43, 1 T-8 T [1924].

³⁾ F. R. Runge, H.-J. Engelbrecht u. H. Franke, Chem. Ber. 88, 533 [1955].

⁴⁾ A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 1732 [1880].

⁵⁾ W. K. Lowen, J. Assoc. agric. Chem. 36, 484 [1953].

⁶⁾ D. G. Clarke, H. Baum, E. L. Stanley u. W. F. Hester, Analytic. Chem. 23, 1842 [1951].

⁷⁾ J. Rosenthal, R. L. Carlsen, u. E. L. Stanley, J. Assoc. agric. Chem. 36, 1170 [1953].

⁸⁾ H. Roth u. W. Beck, Mikrochim. Acta 1957, 844.

⁹⁾ D. Dickinson, Analyst 71, 327 [1946].

¹⁰⁾ F. J. Viles, J. Ind. Hyg. Toxicol. 22, 188 [1940].

¹¹⁾ Während COS gleich dem CS₂ Jod verbraucht, bildet COS mit Viles-Reagens kein gefärbtes Kupfersalz wie CS₂.

Substanz	Formel	% S		% CS ₂ -S		% Wirkstoff	
		ber.	gef.	Clarke u. Mitarbb.	Pyridin + HCOOH	Clarke u. Mitarbb.	Pyridin + HCOOH
Dithiocarbamate							
Diäthylthiocarbamins.-Na + 3 H ₂ O	C ₆ H ₁₀ NS ₂ Na + 3 H ₂ O	28,5	28,5	28,5	28,5	100	100
Diäthylthiocarbamins.-NH ₄ + 3 H ₂ O	C ₆ H ₁₄ N ₂ S ₂ + 3 H ₂ O	29,1	29,5	28,5	28,9	98	99
Piperidylthiocarbamins.-NH ₄ + 3 H ₂ O	C ₆ H ₁₄ N ₂ S ₂ + 3 H ₂ O	27,6	27,4	26,2	27,2	95	99
Äthylen-bis-dithiocarbamins.-Zn (Zineb)	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn	46,5	45,0	44,2	44,2	95	95
Bis-dimethylthiocarbamins.-Zn (Ziram)	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	41,9	41,9	41,9	42,3	100	101
Thiuramdisulfide							
Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD)	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄	53,2	53,2	43,6 47,3	52,6	82 89	99
Tetraäthylthiuramdisulfid	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄	43,2	42,6	20,7 17,7	42,4	48 41	98
Dipyrrolidylthiuramdisulfid (DPTD)	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ S ₄	43,8	43,4	25,0 21,9	43,2	57 50	99
Dipiperidylthiuramdisulfid	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ S ₄	40,0	39,2	6,8 6,0	39,7	17 15	99

Tabelle 1

stark zersetztem Äthylen-bis-dithiocarbaminsaurem Zink (z. B. nach feuchter Lagerung) abgespaltene Gas ganz geringe Mengen COS¹²⁾, die noch im Bereich der Analysengenauigkeit liegen. In reinen Produkten konnten hingegen nur Spuren COS (IR-Spektrum) nachgewiesen werden, die ohne Einfluß auf das Analyseergebnis sind.

Die z. Zt. von verschiedenen Herstellerfirmen der Handelsware zugemischten Zusätze stören die CS₂-Abspaltung nicht. Formuliert Produkte können daher gleich technisch analysiert werden. Über die Analyse von kombinierten Produkten siehe unten.

Analysenvorschrift

Reagentien: 2 n methanolische Kalilauge; Cadmiumacetat-Lösung, 5-proz., wäbrig; Essigsäure, 30-proz.; Ameisensäure, 85-proz.; Pyridin p.a. (Merck); alkoholische Phenolphthalein-Lösung; 1-proz.; Stärke, fest; 0,1 n methanolische Jodlösung: Man löst 13 g Jod in 1 l Methanol. Das Einstellen und Überprüfen der 0,1 n methanolischen Jodlösung mit Natriumthiosulfat muß unter gleichen Titrationsbedingungen wie die Bestimmung ge-

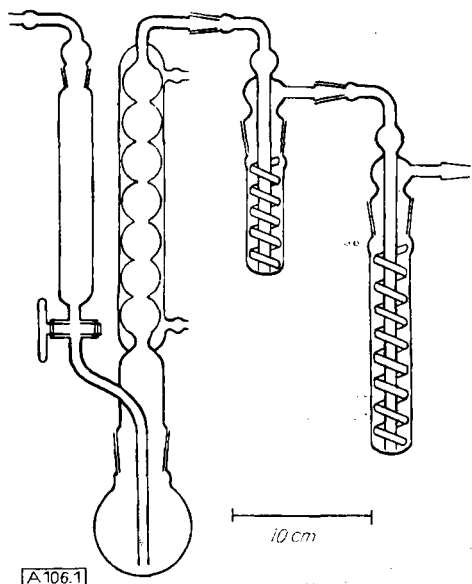


Abb. 1. Analysen-Apparatur *)

¹²⁾ Von Dr. Windel, BASF, mitgeteilt.

*) Bezugsquelle: Rudolf Lenz, Kalserslautern, Altenwoogstr. 33.

sehen, d. h. mit gleicher Menge methanolischer Kalilauge und dem zum Überspülen nötigen destillierten Wasser. Phosphorsäure, 85-proz., dient zum Benetzen der Schliffverbindungen.

Jede Analysenreihe beginnt mit einer Testanalyse, wozu sich Natriumdiäthyl-dithiocarbamat ((C₂H₅)₂NCSSNa + 3 H₂O) mit 33,79% abspaltbarem Schwefelkohlenstoff gut eignet.

An den in ein Stativ eingespannten Kühler wird der Wäscher, in den man 5 ml Cadmiumacetat-Lösung einbringt, angeschlossen, nachdem man zuvor die Kernschliffe¹³⁾ mit einem kleinen Tropfen Phosphorsäure benetzt hat (Abb. 1). Den Absorber für CS₂ beschickt man mit

10 ml 2 n methanolischer Kalilauge und schließt ihn nach Benetzen mit Phosphorsäure an den Wäscher an. Zur Festigung der Schliffverbindungen spannt man ein dünnes Gummiband vom Kühler bis zum Absorber und stützt diesen noch von unten.

Von der gut homogenisierten Analysenprobe werden 0,2 bis 0,3 g in den Reaktionskolben eingewogen und einige Siedesteinchen zugegeben. Der Reaktionskolben wird an den Kühlerschliff angeschlossen und der Kühler in Tätigkeit gesetzt. In den Einfülltrichter bringt man zuerst 3 ml Pyridin und läßt sie langsam zur Substanz in den Kolben fließen¹⁴⁾. Auf gleiche Weise werden anschließend 20 ml Ameisensäure in den Reaktionskolben eingebracht. Das Einleitrohr des Einfülltrichters für Luft verbindet man mit einem Druckbehälter und reguliert den Luftstrom so, daß aus dem Einleitrohr des Wäschers 3 Gasblasen in einer Sekunde austreten. Es wird bis zum Sieden erhitzt und 1 h in schwachem Kochen gehalten.

Zur Titration wird der Absorber abgenommen. Über einem 500 ml-Becherglas zieht man das Einleitrohr und die Glasspirale (Pinzette) aus dem Vorlagegefäß und stellt beide in das Becherglas, wo man sie mit destilliertem Wasser gründlich abspült. Dann gießt man die Vorlagelösung in das Becherglas und spült gut mit destilliertem Wasser nach. Man gibt 1 bis 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu, neutralisiert die Lösung mit Essigsäure und fügt einen Überschuß von weiteren 3 Tropfen hinzu. Einige Körnchen Stärke werden zugegeben und unter Umschwenken wird mit der 0,1 n Jodlösung bis zur blaßlila Färbung titriert.

Bei Verwendung reiner Reagentien erübrigen sich Blindversuche.

Berechnung: 1 ml 0,1 n Jodlösung entsprechen 7,613 mg CS₂. Für 0,200 g Natriumdiäthylthiocarbamat + 3 H₂O (Testsubstanz) seien z.B. 8,9 ml 0,1 n Jodlösung verbraucht.

$$\% \text{CS}_2 = \frac{8,9 \cdot 7,613 \cdot 100}{0,200} = 33,87$$

¹³⁾ Für Routineanalysen eignen sich sehr Kugelschliffverbindungen.

¹⁴⁾ Wirkstoffe (z. B. unreines Äthylen-bis-dithiocarbaminsaures Zink), die sich in Pyridin nicht gleich lösen, bringt man durch schwaches Erwärmen des Pyridins in Lösung. Um dabei infolge beginnender CS₂-Abspaltung Verluste zu vermeiden, leitet man, wie nachstehend angegeben, gleichzeitig Luft durch die Apparatur.

Ergänzung

Da das abgespaltene CS_2 keinen Aufschluß darüber gibt, ob die Analysenprobe nur aus einer der genannten Thioverbindungen oder einem Gemisch besteht, führt man den Nachweis bzw. die Bestimmung über die abgespaltenen Amine oder man trennt die Komponenten auf Grund der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Dimethylamin und Pyrrolidin sind leicht bzw. unter Zusatz von Methanol wasserdampfänglich. Das Äthylendiamin dagegen destilliert erst aus einem Glycerin-Gemisch. Zur Trennung durch Lösen sind geeignet: Methanol, Essigester, Chloroform¹⁵⁾ und Methylenchlorid. Aus einem Gemisch von Äthylen-bis-dithiocarbaminsaurem Zink mit Tetramethyl-thiuramdisulfid oder Dipyrrolidyl-thiuramdisulfid lassen sich z. B. die bei-

¹⁵⁾ W. Fischer, Z. analyt. Chem. 137, 90 [1952].

den Thiuramdisulfide quantitativ abtrennen. Wie schon gesagt, ist es auch möglich, das Kation von Dithiocarbamaten miteinzubeziehen.

Mit Ausnahme von Äthylen-bis-dithiocarbaminsaurem Mangan lösen sich in Pyridin und Ameisensäure alle bisher untersuchten Dithiocarbamate und Thiuramdisulfide. Zur Analyse von Äthylen-bis-dithiocarbaminsaurem Mangan löst man 0,2 g statt in Pyridin in 2 ml 1 n Natronlauge, gibt dann die Ameisensäure zu und beendet das Kochen der Lösung erst nach 2 Stunden.

Da in der beschriebenen Ausführung aus Polyäthylen-thiuramdisulfid und damit hergestellten kombinierten Produkten CS_2 nicht stöchiometrisch abgespalten wird, ist die Pyridin-Ameisensäure-Methode für diese Produkte vorerst als brauchbare Konventionsmethode anzusehen.

Eingegangen am 25. Oktober 1960 [A 106]

Zuschriften

Intermetallische Verbindungen der höheren Erdalkalimetalle mit Antimon und Wismut

Von Prof. Dr. G. BRAUER und Dr. OTTO MÜLLER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Die intermetallischen Verbindungen Mg_3Sb_2 und Mg_3Bi_2 weisen bekanntlich salzartige Stöchiometrie auf und kristallisieren im La_2O_3 -Gittertyp (D 5₂-Typ). Die entsprechenden Verbindungen von Calcium, Strontium oder Barium mit Antimon oder Wismut besitzen jedoch nach unseren Beobachtungen keine salzanaloge Zusammensetzung und Struktur, sondern sind reicher an Erdalkalimetall. Aus Legierungsschmelzen mit Überschuß an Erdalkalimetall erhielten wir durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak die gut kristallisierten Verbindungen $\text{Ca}_{1,75}\text{Sb}$, $\text{Ca}_{1,75}\text{Bi}$, Sr_2Sb , Sr_2Bi und $\text{Ba}_{2,2-2,4}\text{Bi}$. Ihre Dichte beträgt 3,74, 5,21, 4,52, 5,69 bzw. 6,04 g/cm³. Die Phasen $\text{Ca}_{1,75}\text{Sb}$ und $\text{Ca}_{1,75}\text{Bi}$ sind isotyp und kristallisieren rhombisch, Raumgruppe Pnma oder Pna 2₁, 33 Atome ($\text{Ca}_{21}\text{Sb}_{12}$) in der Elementarzelle, Zellenabmessungen $a = 8,32$, $b = 9,57$, $c = 12,50$ Å ($\text{Ca}_{21}\text{Bi}_{12}$: 8,46; 9,69; 12,74 Å). Die Verbindungen Sr_2Sb und Sr_2Bi sind ebenfalls isotyp und besitzen ein tetragonales Gitter, Raumgruppe I4/mmm, 12 Atome (Sr_6Sb_4) in der Elementarzelle, $a = 5,00$, $c = 17,41$ Å (Sr_6Bi_4 : 5,06; 17,72 Å). Die Atomlagen dieses Gittertyps konnten wir genau bestimmen. Die Struktur der Verbindung $\text{Ba}_{2,4}\text{Bi}$ ist der von Sr_2Sb sehr ähnlich; sie läßt sich ebenfalls tetragonal mit $a = 5,28$, $c = 18,75$ Å beschreiben. Die bisher allgemein gemachte Annahme, daß die genannten Verbindungen eine Formelzusammensetzung M_3X_2 besäßen, muß nach unseren Befunden korrigiert werden.

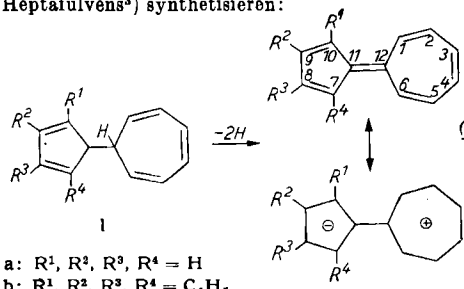
Eingegangen am 6. Februar 1961 [Z 46]

7.8.9.10-Tetraphenyl-sesquifulvalen

Von Dr. H. PRINZBACH

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Für den nicht-alternierenden¹⁾ Kohlenwasserstoff Sesquifulvalen (IIa) hatten MO-Berechnungen nach dem einfachen LCAO-Verfahren eine beträchtliche π -Elektronen-Delokalisierungsenergie und ausgeprägt polaren Charakter vorausgesagt²⁾. Wir konnten den ersten im Siebenring unsubstituierten Abkömmling von IIa und damit auch ein stabiles Derivat des äußerst unbeständigen Heptafulvens³⁾ synthetisieren:



Kondensation von Tetraphenyl-cyclopentadien-natrium mit Tropyliumbromid ergibt in 70–80 % Ausbeute 11.12-Dihydro-7.8.9.10-tetraphenyl-sesquifulvalen (Ib, Fp 191 °C, λ_{max} (Cyclohexan) = 320 m μ ($\log \epsilon = 3,95$), 245 m μ ($\log \epsilon = 4,49$)). Mit überschüssigem Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. Tetracyanäthylen bildet Ib ein Monoaddukt. Dehydrierung mittels Halogenchinonen führt in guter Ausbeute zu IIb, tiefgrüne, metallisch glänzende Blättchen (aus tiefroter benzolischer Lösung), Fp 250 °C (Zers.). Das UV-Spektrum (Cyclohexan) zeigt keinerlei Feinstruktur ($\lambda_{\text{max}} = 459$ m μ ($\log \epsilon = 4,34$), 268 m μ ($\log \epsilon = 4,40$)) das IR-Spektrum keine aliphatische C–H-Absorption. Während IIb nur unter scharfen Bedingungen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagiert, bildet es mit Tetracyanäthylen leicht ein Monoaddukt, Fp 204–205 °C (Zers.). Diesem sollte auf Grund seines UV-Spektrums (Tetrahydrofuran, $\lambda_{\text{max}} = 355$ m μ ($\log \epsilon = 4,07$), 248 m μ ($\log \epsilon = 4,50$)) Struktur IIb zukommen. IIb reagiert momentan mit Lithiumaluminiumhydrid sowie mit Butyllithium, katalytisch wird es glatt hydriert.

Die analoge Dehydrierung von Ia erbrachte bislang keine rein zu fassenden Produkte, während die Dehydrierung von Ic an der Bildung stabiler Komplexe mit den Halogenchinonen scheiterte.

Eingegangen am 2. Februar 1961 [Z 44]

¹⁾ H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 121. — ²⁾ E. D. Bergmann: The Fulvenes, in „Progress in Organic Chemistry“ Bd. 3, Butterworth Scientific Publ. London 1955. — ³⁾ W. v. E. Doering u. D. W. Wiley, Tetrahedron, im Druck.

8-Benzyl-9.10-benzo-sesquifulvalen

Von Dr. H. PRINZBACH und cand. chem. D. SEIP

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Nur im 5-Ring substituierte Abkömmlinge des Sesquifulvalens sind erstaunlich stabil¹⁾. Wir vermuteten, daß in formaler Analogie zu einer aus der Fulvenchemie bekannten prototropen Umlagerung²⁾ Sesquifulvalen-Derivate sich in basischen Medien aus ihren Fulvenisomeren gewinnen lassen sollten (vgl. Schema Seite 170).

Umsetzung von Inden-natrium mit Tropyliumbromid liefert I als gelbstichiges Öl ($Kp_{0,005}$ 105–107 °C). Die spektroskopischen Daten sowie die Adduktbildung mit Tetracyanäthylen stützen die angeführte Struktur. Einwirkung von Benzaldehyd und Natriummethylat bei 20 °C führt zu dem Fulven II; dieses isomerisiert bei erhöhter Temperatur zu violetten Nadeln (aus Äthanol), Fp (Zers.) 109 °C (unter den gleichen Bedingungen wird I nicht verändert). IR- und UV-Absorptionsmessungen lassen zwischen den Strukturen III bzw. IV nicht eindeutig unterscheiden. Beweisend für III ist jedoch, daß das Protonenresonanz-Signal der CH_2 -Gruppe, dessen chemische Verschiebung ($\tau = 6,15$) derjenigen der CH_2 -Gruppe im Benzyl-benzyliden-inden ($\tau = 6,03$) entspricht, nicht