

der entstandenen Propionsäure kann aus dem in Benzol aufgenommenen öligen Rückstand durch vorsichtiges Versetzen mit *n*-Heptan ein rotbrauner amorpher Niederschlag erhalten werden, der sich durch Umkristallisieren nicht reinigen läßt. Die Analyse zeigt noch die Anwesenheit von Verunreinigungen.

Uran(IV)-dibenzoylmethan: In einer Stickstoffatmosphäre und unter Feuchtigkeitsausschluß werden 10.6 g (0.02 Mol) Uran(IV)-propionat und 20 g (0.08 Mol) Dibenzoylmethan in 50 cm Benzol gegeben und $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dabei geht das Propionat in Lösung. Aus dem rotbraunen Reaktionsgemisch scheidet sich der gebildete Komplex erst auf vorsichtigen Zusatz von Heptan als rotbraunes kristallines Rohprodukt aus. Zur Abtrennung der mitgebildeten UO_2 -Verbindung eignet sich auf Grund der guten Löslichkeit sowohl der U^{IV} - als auch der UO_2 -Verbindung in fast allen organ. Lösungsmitteln³⁴⁾ am besten die Extraktion mittels besonders vorgereinigten und getrockneten Tetrachlorkohlenstoffs. In der Extraktionshülse bleibt der größte Teil der orangefarbenen UO_2 -Komponente zurück, weitere Mengen kristallisieren aus der von der U^{IV} -Verbindung befreiten Mutterlauge aus. Nach fünfmaligem Umkristallisieren fällt das Uran(IV)-dibenzoylmethan³²⁾ in prächtigen schwarzvioletten Stäbchen vom Schmp. 192–193° an. Die Uranylverbindung, aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, schmilzt bei 223–225° (Zers.). Aus den Kristallisationsmutterlauge scheiden sich noch nicht näher untersuchte gelbe Kristalle (s. allgemeiner Teil, S. 270) ab, die sich an der Luft in die orangefarbene Uranylverbindung $UO_2(C_6H_5-CO-CH=CO^{\ominus}-C_6H_5)_2$ umwandeln.

49. Henry Albers und Siegfried Lange: Über die Bildung von Alkylammonium-uranyl-dithiocarbaminaten aus Uran(IV)-Verbindungen

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der ehemaligen Technischen Hochschule Danzig]
(Eingegangen am 17. Dezember 1951)

Durch Zusammengeben von Uran(IV)-chlorid und Dialkyl-dithiocarbaminaten in organischen Lösungsmitteln entstehen — in einigen Fällen über die isolierbaren Zwischenstufen unbeständiger, licht- und luftempfindlicher Uran(IV)-Verbindungen — durch oxydoreduktive Disproportionierungsreaktionen Ammonium-uranyl-dithiocarbamate. Durch Variation der Alkylsubstituenten sind deren Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln und in Wasser weitgehend zu beeinflussen.

M. Delépine¹⁾ hat als erster erkannt, daß Schwermetallsalze von *N*-alkylierten Dithiocarbaminsäuren als vollkommene Nichtleiter in organischen Lösungsmitteln löslich sind und daß sie in manchen Fällen sogar unersetzt flüchtig sind. In der Folge sind die Dithiocarbamate als analytische Hilfsmittel vielfach bearbeitet worden²⁾; insbesondere K. Gleu³⁾ hat sich in neuerer Zeit eingehend mit ihrer Verwertung befaßt.

Uranyl-dithiocarbamate stellte bereits Delépine¹⁾ und nach ihm L. Malatesta⁴⁾ durch Zusammengeben von Uranylsalzen mit Alkyl-dithiocarbaminaten dar; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $UO_2(R_2N \cdot CS_2)_2$ wiedergegeben.

³⁴⁾ In Essigester treten Zersetzungen ein.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 643 [1908].

²⁾ Zusammenfassung der neueren Arbeiten s. bei E. Abrahamczik, Mikrochem. **36/37**, 104 [1950].

³⁾ K. Gleu u. R. Schwab, Angew. Chem. **62**, 320 [1950].

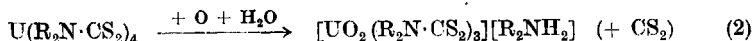
⁴⁾ Gazz. chim. Ital. **69**, 752 [1939].

Das vierwertige Uran-Ion soll in wäßrigen Lösungen mit Dithiocarbaminaten nicht reagieren. Es besteht der Verdacht, daß dieser negative Befund durch entstandene Säure verursacht sein könnte, welche auf Grund der leichten Hydrolysierbarkeit der Uran(IV)-Salze die Bildung der Komplexe verhindert. Zur Vermeidung der Hydrolyse führten wir Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln durch, indem Uran(IV)-chlorid z. B. in einem Alkohol, in Essigester oder Aceton gelöst und mit dem im gleichen Lösungsmittel gelösten Dialkylammonium-dialkyl-dithiocarbaminat versetzt wurde. Dabei zeigte sich, daß auch das vierwertige Uran-Ion in Reaktion tritt. Man sollte annehmen, daß sich diese abspiele nach der Gleichung:



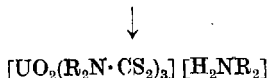
In der Tat konnten vergängliche, als Tetradithiocarbamate aufgefaßte Zwischenprodukte isoliert werden, die die für Uran(IV)-Verbindungen charakteristische grüne Farbe zeigten. Unter dem Einfluß des Lichtes setzten sie sich alsbald weiter um zu roten Ammonium-uranyl-tris-dithiocarbaminaten $[\text{UO}_2(\text{R}_2\text{N}\cdot\text{CS}_2)_3][\text{R}_2\text{NH}_2]$, die analog aufgebaut sind dem Natrium-uranylacetat $[\text{UO}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3]\text{Na}$.

Die Neigung des Uranylacetates, ein weiteres Molekül Natriumacetat zu einem Doppelsalz anzulagern, findet demnach in den Uranyl-dithiocarbaminaten eine Parallele. Allerdings ist die Entstehung der Doppelsalze hier nicht im Sinne einer Anlagerung, sondern als Wertigkeitswechsel der primär vorhandenen Uran(IV)-dithiocarbamate im Sinne einer oxydoreduktiven Disproportionierung zu deuten. Die Reaktionsgleichung wird durch

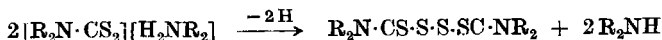


wiedergegeben.

Dabei ist zu betonen, daß dieses Schema keinen Anspruch erheben kann, das tatsächliche, offensichtlich recht komplizierte und unter Beteiligung von Wasser oder sauerstoffhaltigem Lösungsmittel ablaufende Geschehen zu erfassen. Es darf als wahrscheinlich gelten, daß basische Uranverbindungen, wie sie als Zwischenprodukte der Oxydation von Uran(IV)-Verbindungen eine Rolle spielen⁵⁾, im Zuge etwa einer Wassereinwirkung auch hier auftreten:



Überdies spielt bei der Disproportionierungs-Reaktion (2) mehr oder minder weitgehend die Dehydrierung von überschüssigem Ammonium-dithiocarbaminat zu Thiuramdisulfiden eine Rolle:



Die Neigung bestimmter Schwermetall-dithiocarbamate, auch ohne Beteiligung von elementarem Sauerstoff im Zuge komplizierter oxydoreduktiver Disproportionierungs-Reaktionen die Wertigkeitsstufe des Metall-Ions zu ändern, ist schon von Delépine⁴⁾ und

⁵⁾ Vergl. die vorstehende Arbeit, B. 85, 267 [1952].

M. L. Compin⁶⁾ (Übergang von Kobalt(II)- in Kobalt(III)-Verbindungen und von Eisen(II)- in Eisen(III)-Verbindungen) sowie im Bereich der sechsten Nebengruppe des Periodischen Systems von Malatesta⁴⁾ (Übergang von Chrom(II)- in Chrom(III)-Verbindungen) beobachtet worden. Die gleiche Neigung spielt auch bei der beschriebenen Bildung der Uranylverbindungen mit⁷⁾. Neu, doch beim Uran nicht unerwartet, ist die Aktivierung der oxydoreduktiven Disproportionierung durch Licht.

Für die Abtrennung von Metallen aus wäßrigen Lösungen durch Komplexbildung und nachfolgende Ausschüttelung der Metall-Komplexe mit Hilfe organischer Lösungsmittel²⁾ sind die Metall-dithiocarbamate wertvolle Hilfsmittel. Es fragt sich, ob auch die alkylierten Ammonium-uranyl-tris-dithiocarbamate in mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmitteln löslich sind. Wir stellten eine Reihe der neuen Verbindungen her und suchten dabei durch passende Wahl der Substituenten systematisch die Löslichkeit in organischen Medien zu beeinflussen. Dabei zeigte sich, daß in der Tat eine ausgezeichnete Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erzielt werden kann, wenn höhere und insbesondere verzweigte Alkyle in den Aminrest eingeführt werden. In Wasser sind die alkylierten Ammonium-uranyl-dithiocarbamate, sofern sie keine Oxygruppen im Alkylrest enthalten, sämtlich unlöslich; sie können mit Wasser aus ihren alkoholischen oder acetonischen Lösungen ausgefällt werden. Sie unterscheiden sich dadurch von den mit niederen Alkylen substituierten, einfachen Uranyl-dithiocarbamaten, die nach Malatesta⁴⁾ noch in Wasser löslich sind. Deren Lösungsverhalten nähert sich also dem des Uranylacetats, das Lösungsverhalten der Ammonium-uranyl-dithiocarbamate entspricht dem des schwerlöslichen Natrium-uranylacetats.

Die Löslichkeit der mit den niederen Alkylen aufgebauten Ammonium-uranyl-dithiocarbamate in organischen Lösungsmitteln ist geringer als die der entsprechenden Uranyl-dithiocarbamate, so daß die letztgenannten für analytische Zwecke ihre Bedeutung behalten werden. Es fragt sich allerdings, ob nicht auch bei ihnen der Einbau höherer und verzweigter Alkyle einen weiteren Nutzen brächte.

Die dargestellten Ammonium-uranyl-dithiocarbamate sind in der Tafel I nach steigenden Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln geordnet worden. Mit großer Deutlichkeit ergibt sich in Bestätigung bekannter Regeln der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Konstitution: mit steigender Kettenlänge der Alkylsubstituenten und mit wachsendem Verzweigungsgrad der Alkyle steigen die Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln.


Die Substituenten zeigen mit Bezug auf die Löslichkeitserhöhung die gleiche Reihenfolge, die auch in den Beziehungen zwischen Konstitution und pharmakologischer Wirkung in den Regeln von E. Overton und H. Meyer wiederkehrt. Die von dem *n*-Butylrest und dem Menthylrest eingenommene Stellung an der Stelle maximaler Löslichkeit fällt dabei besonders auf; von beiden Resten ist bekannt, daß sie bei Einführung in Wirkstoffe durch Erhöhung der Lipoidlöslichkeit besondere Effekte hervorrufen.

Wie bereits erwähnt, sind die hydroxylfreien Ammonium-uranyl-dialkyl-dithiocarbamate in Wasser unlöslich. Die Einführung von Oxygruppen in den Alkylrest führt erwartungsgemäß zu einer Änderung dieses Verhaltens: die Verwendung von Diäthanolamin als Alkylkomponente ergibt eine aus-

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 27, 464 [1920].

⁷⁾ Vergl. die unter Acetaldehyd-Bildung verlaufende Zersetzung des in der vorstehenden Arbeit (B. 85, 268 [1952]) beschriebenen Urantetraäthylates.

Tafel 1. Löslichkeiten der Ammonium-uranyl-dithiocarbamate bei 20°*

Bezeichnung	$\left[\text{UO}_2 \left(\text{S}_2\text{C} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{array} \right)_3 \right]^\ominus \left[\text{H}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{array} \right]^\oplus$	Wasser	Ather	Athanol	Aceton	Essigester	Kohlenwasserstoffe		Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Glykol	Chlorbenzol	Anisöl
							aliph.	arom.						
I	R' = R'' = CH ₃	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0			
II	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{R}'\text{R}'' = \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagup \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	0	0	1	1	1	0	0	1	1	0			
III	R' = CH ₃ , R'' = CH(CH ₃) ₂	0	0	1	1	1	0	1	1	1	0			
IV	R' = R'' = C ₂ H ₅	0	0	1	1	1	0	0	0	3	0			
V	R' = CH ₃ , R'' = CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂	0	0	3	3	1	0	1	0	3	0			
VI	R = CH ₃ , R'' = CH[CH(CH ₃) ₂] ₂	0	0	1	2	3	0	3	2	2	0			
VII	R' = R'' = CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂	0	0	3	3	1	0	1	3	3	0			
VIII	R' = CH ₃ , R'' = CH ₂ ·CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂	0	0	3	2	3	0	3	1	2	1			
IX	R' = CH ₃ , R'' = CH(CH ₃)·C(CH ₃) ₃	0	1	3	2	3	0	2	3	2	3	3	3	3
X	R' = R'' = n-C ₄ H ₉	0	0	1	3	3	0	3	3	3	3			
XI	R' = CH ₃ , R'' = (CH ₃) ₂ CH-  -CH ₃	0	1	3	2	3	3	3	3	2	3			
XII	R' = R'' = CH ₂ ·CH ₂ ·OH	3	0	1	0	0	0	0	0	0	0			
XIII	$\begin{array}{l} \text{R}' = \text{CH}_3 \\ \text{R}'' = \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH} \end{array}$	3	0	3	3	0	0	0	0	3	1		3	

* Unlöslich: 0, wenig löslich: 1, löslich: 2, gut löslich: 3

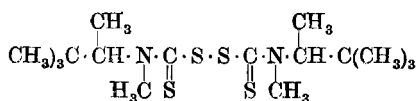
gezeichnete Wasserlöslichkeit, aber nunmehr praktische Unlöslichkeit in organischen Medien. Die Einführung einer tertiären Oxygruppe hingegen an einem Isohexylrest in dem Amin XIII, dem 2-Methylamino-4-methyl-pentanol-(4), (CH₃)₂C(OH)·CH₂·CH(CH₃)·NH·CH₃, führt bei Erhaltung der Wasserlöslichkeit zu einer beachtlichen Erhöhung der Löslichkeit auch in organischen Lösungsmitteln.

In zwei Fällen, bei den mit dem 2-Methylamino-3.3-dimethyl-butan (IX) und dem 3-Methylamino-2.4-dimethyl-pentan (VI) hergestellten Ammonium-uranyl-dithiocarbaminaten, konnte bei den Umsetzungen das Auftreten kristallisierter, unbeständiger Zwischenverbindungen von typisch hellgrünem Farbton beobachtet werden. Sie werden durch feuchten Sauerstoff und unter Lichteinfluß alsbald zu den Ammonium-uranyl-dithiocarbaminaten oxydiert. Diese nur im Dunkeln beständigen Zwischenprodukte bedürfen noch einer näheren Untersuchung. Wir glauben aber, nicht fehl zu gehen, wenn wir sie als die bisher vermißten Uran(IV)-dithiocarbamate auffassen. Ihre durch Licht aktivierbare Oxydation zu Uran(VI)-Verbindungen findet bei anderen licht-aktivierten Reaktionen von Uranverbindungen und bei den Photosensibilisator-Wirkungen derselben eine Parallele.

Zur Erklärung der manchmal verzögerten Oxydation zu den Uranylverbindungen ist auf eine bei ähnlichen Kobaltverbindungen durch Compin⁶⁾

beobachtete Erscheinung hinzuweisen: er fand, daß die Oxydation von den Kobalt(II)- zu den Kobalt(III)-dithiocarbaminaten um so schwieriger vonstatten ging, je größer das Molekulargewicht des zum Aufbau der Dithiocarbamate verwendeten Amins war. Es mag sein, daß hier ein analoges Verhalten der Uran(IV)-Verbindungen vorliegt, die ebenfalls mit Hilfe größerer — und, was vielleicht wichtiger ist, stark verzweigter — Alkylreste aufgebaut wurden.

Bei der Oxydation des einen dieser beständigeren Uran-tetradithiocarbamate, des 2-Methylamino-3.3-dimethyl-butan (IX) enthaltenden, konnten wir das Thiuramdisulfid XIV isolieren.



XIV

Die Bereitstellung des für die oxydoreduktive Disproportionierungs-Reaktion notwendigen Wasserstoffs ist hier

also mindestens zu einem Teil über die oben erwähnte Dehydrierung von Ammonium-dithiocarbaminat geschehen.

Die in die Dithiocarbamate eingebauten, komplizierteren sekundären Amine boten in ihrem Aufbau keine Schwierigkeiten; sie wurden nach dem bekannten Verfahren der hydrierenden Kondensation von A. Skita⁸⁾ mit Hilfe katalytisch erregten Wasserstoffs oder nach einem weniger bekannten, aber für Laboratoriumszwecke sehr bequemen Verfahren eines Patentes der Knoll A.G. und W. Klavehn⁹⁾ durch reduzierende Kondensation mit Hilfe von aktiviertem Aluminium dargestellt.

Beschreibung der Versuche

Die Dialkyl-dithiocarbamate werden durch Zusammengeben von 1 Mol Amin mit $\frac{1}{2}$ Mol Schwefelkohlenstoff in äther. Lösung unter Kühlung hergestellt. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt das Dialkyl-dithiocarbaminat des verwendeten Dialkylamins. In den meisten Fällen fällt es sogleich kristallisiert an. Es kann nach Trocknen meistens ohne besondere Reinigung weiterverwendet werden.

Zur Herstellung der Uranyl-Komplexe wird reines Urantetrachlorid zur Vermeidung der Hydrolyse in wasserfreiem Methanol, Äthanol, Aceton oder Essigester gelöst; die filtrierten Lösungen sind klar und dunkelgrün. Rotbraune Farbe der Lösungen zeigt störende Reaktionen mit dem Lösungsmittel an. Die im gleichen Lösungsmittel gelösten Dialkyl-ammonium-dialkyl-dithiocarbamate¹⁰⁾ werden in 20-proz. Überschuß der Urantetrachlorid-Lösung zugegeben. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad werden die gegebenenfalls ausfallenden Kristalle der Uranylverbindung abfiltriert, zur Entfernung des Dialkyl-ammoniumchlorids mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus passenden Lösungsmitteln (vergl. Tafel 1) umkristallisiert. Fällt die Uranylverbindung nicht direkt aus, so kann sie aus dem Reaktionsgemisch entweder durch Versetzen der Lösung mit Äther oder mit Wasser gefällt werden. Aus den Mutterlaugen der Darstellung und der Umkristallisation können durch Wasserzusatz weitere Roh-Fällungen der Uranylverbindungen erhalten werden.

Aus den uranfreien, farblosen Restlaugen läßt sich das Amin nach Ansäuern und Abdampfen des Lösungsmittels durch Versetzen mit Kalilauge und Ausäthern bzw. durch

⁸⁾ A. Skita u. F. Keil, Dtsch. Reichs-Pat. 550 766 Kl. 12 q.

⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 617 536 Kl. 120 vom 2. VII. 1931.

¹⁰⁾ Bei schwieriger Zugänglichkeit des Amins können auch die aus einem Mol Amin, einem Mol Schwefelkohlenstoff und einem Mol Natriumhydroxyd hergestellten Natriumsalze verwendet werden, doch sind sie meist in Alkohol, Aceton oder Essigester schlechter löslich. Ihr Vorteil ist die restlose Ausnutzung des Amins.

Destillation wiedergewinnen. In manchen Fällen fällt das Aminhydrochlorid bereits zusammen mit dem Ammonium-uranyl-dithiocarbaminat aus dem organischen Lösungsmittel aus. Es wird alsdann nach dem Auswaschen der Niederschläge aus der wäbr. Waschlöslichkeit wiedergewonnen.

Einige schwieriger zugängliche Alkylammonium-uranyl-dithiocarbamate seien im folgenden näher beschrieben; die Analysendaten der übrigen dargestellten Uranylverbindungen sind in der Tafel 2 zusammengestellt.

Tafel 2. Alkyl-ammonium-uranyl-dithiocarbamate

Nr.	Formel	Umsetz. in	Beschreibung	Schmp. (bzw. Zersp.)	C	H	N	S	U
I	$C_{11}H_{26}O_2N_4S_6U$ (676.8)	Methanol	Rothbraune Kristalle* aus Pyridin	Zers. ab 180°	gef. ber.				36.74 35.18
II	$C_{23}H_{45}O_2N_4S_6U$ (837.0)	Äthanol	Rote Kristalle aus Alkohol		gef. ber.				{ 30.44 30.74 28.20
IV	$C_{10}H_{45}O_2N_4S_6U$ (789.0)	Methanol	Gelbbraune Kristalle aus Aceton	Zers. ab 185°	gef. 28.83 ber. 28.92	5.65	6.96	{ 24.30 24.26 23.83 24.38	{ 30.35 30.02 29.94 30.17
V	$C_{23}H_{50}O_2N_4S_6U$ (845.1)	Aceton	Gelbe Nadeln aus Aceton	92–94°	gef. ber.				28.06 28.05
VII	$C_{35}H_{74}O_2N_4S_6U$ (1013.4)	Essigester	Hellrote Kristalle aus Essigester + Äther*	178.5°	gef. ber.				23.90 23.49
VIII	$C_{25}H_{58}O_2N_4S_6U$ (901.2)	Aceton	Rote Kristalle aus Aceton	164–166°	gef. ber.				25.94 26.42
X	$C_{35}H_{74}O_2N_4S_6U$ (1013.4)	Methanol	Rote Kristalle aus Methanol	153.5°	gef. ber.				23.39 23.49

*) Die Substanz war sehr schlecht zu reinigen.

Alkyl-ammonium-uranyl-dithiocarbaminat IX

2-Methylamino-3.3-dimethyl-butan: Das Amin wird nach dem Verfahren der reduzierenden Kondensation⁹⁾ mit Hilfe von Aluminium als Reduktionsmittel aus Pinakolin und Methylamin hergestellt. 0.4 Mol Pinakolin in 120 ccm Alkohol gelöst werden mit 55 g wäbr. 30-proz. Methylamin-Lösung versetzt. Die Mischung wird allmählich im Verlauf einer Stunde unter Rühren und unter Kühlung zu einer Aufschlammung von 32 g mit Quecksilber und Quecksilber(II)-chlorid aktiviertem Aluminium in 200 ccm 50-proz. Alkohol gegeben. Nach beendeter Reduktion wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol abdestilliert und die Restlösung kurz mit Wasserdampf abgeblasen. Dann wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Base ausgeäthert oder mit Wasserdampf abgetrieben. Die Ausbeute beträgt nach endgültiger Isolierung und Trocknung 75–80%. Die Base ist dünnflüssig, farblos und von typischem Amingeruch, der Siedepunkt liegt bei 113–114°.

Pikrat: Schmp. 181°.

$C_7H_{17}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ (344.2) Ber. C 45.32 H 5.86 N 16.28 Gef. C 45.35 H 5.90 N 16.25

Pikronolat: Schmp. 218° (Zers.).

$C_7H_{17}N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$ (379.2) Ber. C 53.79 H 6.65 N 18.47 Gef. C 53.84 H 6.61 N 18.45

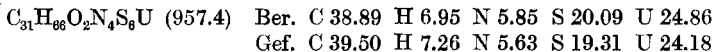
Hydrochlorid: Schmp. 186°.

$C_7H_{17}N \cdot HCl$ (151.6) Ber. C 55.40 H 11.97 N 9.24 Cl 23.39

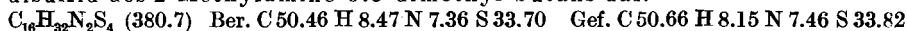
Gef. C 55.33 H 11.94 N 9.24 Cl 23.46

Das wohlkristallisierte Dithiocarbaminat der Base wird in Aceton mit Urantetrachlorid umgesetzt. Bei Anwendung konzentrierter Lösungen fällt aus dem sich sofort tiefrot färbenden Gemisch die Hauptmenge des in Aceton wenig löslichen Basenhydrochlorides aus. Nach dem Filtrieren scheidet sich auf Zusatz von wenig Wasser zunächst ein hellgrünes Kristallisat ab, welches sich an der Luft, aber im feuchten Zustand auch im Vakuumexsiccator bei Lichtzutritt rasch in eine dunkelrote Verbindung umwandelt. Im Dunkeln tritt keine Umwandlung ein.

Bei weiterem Wasserzusatz fällt die Uranylverbindung IX in dunkelroten Kristallen aus. Sie zeigt nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester einen scharfen Zersetzungspunkt bei 207.5°.

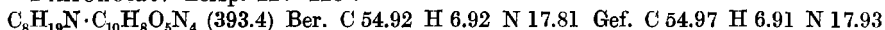
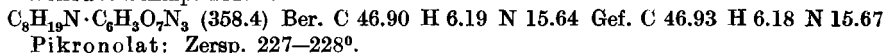


Neben der Uranylverbindung kann ein farbloses kristallines Nebenprodukt vom Schmp. 132° (aus Essigester) isoliert werden. Nach der Analyse stellt es das Thiuramdisulfid des 2-Methylamino-3.3-dimethyl-butans dar.



2-Äthylamino-3.3-dimethyl-butan: Diese Verbindung wurde analog der vorstehenden aus Pinakolin und Äthylamin gewonnen. Sie ist der Methyl-Base äußerlich gleich, ihr Siedepunkt ist 127°.

Pikrat: Schmp. 131.5°.



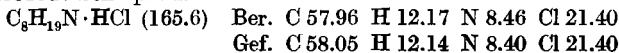
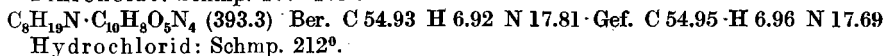
Ein definiertes Dithiocarbaminat konnte mit Schwefelkohlenstoff bei dieser Base nicht erhalten werden.

Auch die sekundären Basen 6-Methylamino-2-methyl-heptan und 6-Äthylamino-2-methyl-heptan lieferten weder kristallisierte Dithiocarbamate noch kristallisierte Ammonium-uranylverbindungen.

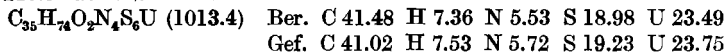
Alkyl-ammonium-uranyl-dithiocarbaminat VI

3-Methylamino-2.4-dimethyl-pentan: Das Amin wurde aus Diisopropylketon und Methylamin durch reduzierende Kondensation mit aktiviertem Aluminium dargestellt. Der Siedepunkt liegt bei 135—136°; farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit typischem Amingeruch.

Pikronolat: Schmp. 177—178°.



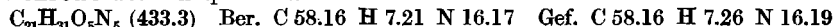
Das Dithiocarbaminat desaminschied sich ölig aus. Beim Umsetzen mit Urantetrachlorid in Aceton fiel zunächst zusammen mit farblosem Aminhydrochlorid ein gelbgrünes Kristallisat aus, das bald rotbraun wurde. Aus der Restlauge fiel mit Wasser ein Öl, das langsam kristallisierte. Rote Kristalle der Uranylverbindung VI vom Schmp. 213.5° aus Methanol.



Alkyl-ammonium-uranyl-dithiocarbaminat XI

3-Methylamino-menthan: Die bereits von G. Wisniewski¹¹⁾ auf anderem Wege hergestellte Base wurde aus Menthon und Methylamin nach dem Verfahren der reduzierenden Kondensation mit aktiviertem Aluminium hergestellt; Sdp. 209—210° (Lit.¹¹⁾ Sdp. 212°).

Pikronolat: Schmp. 201—202°.



Das Pikrat schmilzt bei 152.5°.

¹¹⁾ Vergl. C. 1938 II, 2941.

Das Dithiocarbaminat der Base fiel ölig an. In Aceton mit Urantetrachlorid umgesetzt, färbte sich die Reaktionslösung sofort dunkelrot. Nach Versetzen mit Wasser fiel ein rotes Öl aus, das langsam kristallisierte. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert; rote Kristalle der Uranylverbindung XI vom Schmp. 175–177°.

$C_{47}H_{90}O_2N_4S_6U$ (1173.7) Ber. N 4.77 S 16.39 U 20.03 Gef. N 4.87 S 16.36 U 20.08

Alkyl-ammonium-uranyl-dithiocarbaminat XII

Diäthanolamin und Schwefelkohlenstoff wurden in wäßr. Lösung in einer Druckflasche geschüttelt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels war das entsprechende Ammonium-dithiocarbaminat nur als zähflüssiges Öl zu erhalten.

Bei der Umsetzung mit Urantetrachlorid in methanol. Lösung entstand ein dunkelrotes Öl, welches nach längerem Stehen kristallisierte. Aus Methanol + Wasser rote Kristalle der Uranylverbindung XII mit dem Zersp. 167–168°. Die Analyse zeigte die erwartete Zusammensetzung. Die Löslichkeit in Wasser ist infolge der Anhäufung von Oxygruppen gut, in organ. Lösungsmitteln dagegen verschwindend gering.

$C_{19}H_{42}O_{10}N_4S_6U$ (917.0) Ber. C 24.88 H 4.63 N 6.11 S 20.97 U 25.96

Gef. C 24.68 H 4.64 N 5.98 S 20.53 U 26.35

Alkyl-ammonium-uranyl-dithiocarbaminat XIII

2-Methylamino-4-methyl-pentanol-(4): Die Base wurde bereits von A. Skita und F. Keil¹²⁾ beschrieben. Bei der Darstellung mit Hilfe der reduzierenden Kondensation mit Aluminium in Methanol als Lösungsmittel erwies sich der unter dem Einfluß des Methylamins eintretende teilweise Zerfall des Diacetonalkohols¹³⁾ in Aceton als störend. So betrug die Ausbeute an dem Amin nur 22%; Sdp. 175–176° (nach Skita Sdp.₁₂ 70°).

Pikrat: Schmp. 138°.

$C_7H_{17}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$ (360.2) Ber. C 43.31 H 5.60 N 15.56 Gef. C 43.42 H 5.77 N 15.64

Pikrolonat.

$C_7H_{17}ON \cdot C_{10}H_8O_5N_4$ (395.2) Ber. C 51.62 H 6.38 N 17.72 Gef. C 51.55 H 6.40 N 17.78

Das Umsetzungsprodukt der Base mit Schwefelkohlenstoff war ölig. Aus äthanol. Lösung ließ sich mit Urantetrachlorid auch bei Wasserzusatz kein Niederschlag erhalten. Die Eindunstung der Reaktionslösung lieferte ein Öl, welches nach längerem Stehen zu roten Kristallen erstarrte, die aus Kohlenstofftetrachlorid umkristallisiert wurden. Die Analyse¹⁴⁾ bewies die erwartete Zusammensetzung der Uranylverbindung XIII.

¹²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 550766 Kl. 12 q (C. 1932 II, 3013).

¹³⁾ Vergl. K. Kölichen, Ztschr. physik. Chem. **33**, 129 [1900].

¹⁴⁾ Die Analysendaten gingen 1945 im Zuge der Kriegsergebnisse verloren.