

MAX KIESEL und DIETRICH BRAUN

Notiz über ein einfaches Verfahren zur Darstellung aliphatischer Trithiokohlensäure-diester

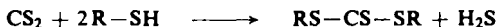
Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Eingegangen am 9. Oktober 1964)

Von der Trithiokohlensäure sind sowohl saure Halbester als auch neutrale Diester bekannt. Die Halbester lassen sich aus Schwefelkohlenstoff mit Alkalimercaptiden in Form ihrer Alkalisalze oder mit Mercaptanen in Gegenwart von tertiären Aminen als Ammoniumsalze darstellen. Für die Herstellung der Trithiokohlensäure-diester sind vor allem drei Wege bekannt:

1. Die Alkylierung von Alkali- oder Erdalkalitrithiocarbonaten durch Alkylhalogenide¹⁾.
2. Die Acylierung von Mercaptiden mittels Thiophosgen²⁾, was auch zur Darstellung aromatischer Diester dient.
3. Die Alkylierung von aus Mercaptan und Schwefelkohlenstoff in alkalischem Medium gebildeten Trithiokohlensäurehalbesterkalksalzen durch Alkylhalogenide³⁾.

Der formal einfachste Weg zur Gewinnung von Trithiokohlensäure-diestern, die Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Mercaptanen:



ist nicht direkt gangbar, da die beiden Komponenten nicht miteinander reagieren. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Herstellung polymerer Ester der Trithiokohlensäure wurde jedoch gefunden, daß bei der Umsetzung von Dithiolen mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von tertiären Aminen neben den entsprechenden Halbesterkalksalzen auch geringe Mengen polymerer Diester entstanden. Offenbar liegt jedoch das Gleichgewicht für die Bildung der Trialkylammoniumsulfide zu ungünstig, um aus den Halbesterkalksalzen mit überschüssigem Mercaptan Trithiokohlensäure-diester in präparativ brauchbaren Mengen entstehen zu lassen. Wir suchten deshalb nach geeigneteren Kationen zur Bindung der entstehenden Sulfid-Ionen; während Zink, Cadmium und Kupfer unwirksam sind, tritt in Gegenwart von Blei(II)-Salzen die Abspaltung von Schwefelwasserstoff zwischen dem Trithiokohlensäurehalbestersalz und dem Mercaptan nach folgendem Schema ein:



Während wir anfänglich die aus Schwefelkohlenstoff, Mercaptan und tertiärem Amin entstandenen Halbestersalze isolierten und dann mit stöchiometrischen Mengen des Mercaptans und Blei(II)-Ionen vereinigten, fanden wir später, daß man auch alle Partner direkt umsetzen kann, zweckmäßig mit einem Überschuß an Schwefelkohlenstoff. Die Reaktion kann in den üblichen organischen Lösungsmitteln, aber auch in Mischungen mit Wasser oder in Wasser bzw. wäßriger Suspension durchgeführt werden.

Bei der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit aliphatischen oder araliphatischen Dithiolen in der beschriebenen Weise erhält man je nach dem Abstand zwischen den beiden Thiolgruppen cyclische oder polymere Trithiokohlensäureester⁴⁾.

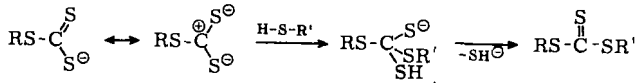
¹⁾ A. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **123**, 67 [1862]; **126**, 291 [1863].

²⁾ F. RUNGE, Z. EL-HEWEHI und E. TAEGER, J. prakt. Chem. [4] **7**, 279 [1959].

³⁾ R. C. FRANK, S. S. DRAKE, P. V. SMITH und C. STEVENS, J. Polymer Sci. **3**, 50 [1948].

⁴⁾ D. BRAUN und M. KIESEL, unveröffentlichte Versuche.

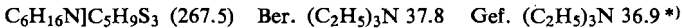
Der Reaktionsverlauf kann folgendermaßen gedeutet werden:



Die als Zwischenprodukte auftretenden Ammoniumsalze der Halbestere sind schon in der aliphatischen Reihe nicht sehr stabil; bei Einwirkung von Feuchtigkeit geben sie leicht Schwefelkohlenstoff ab und bilden dabei die Mercaptane bzw. deren Salze zurück. Die Spaltungstendenz ist noch viel ausgeprägter bei den aromatischen Halbestersalzen, die sich nur unter Schwefelkohlenstoff-Überdruck einige Zeit aufbewahren lassen. Diese Instabilität ist vermutlich durch den Mesomeriegewinn beim Übergang in das Thiophenolat-Ion zu erklären und dürfte auch der Grund sein, weshalb es nicht gelingt, auf dem oben beschriebenen Wege aromatische Trithiokohlensäure-diester herzustellen.

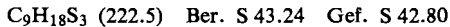
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Triäthylammoniumsalz des Trithiokohlensäure-monobutylesters: 9.0 g (0.10 Mol) *n*-Butylmercaptan und 10.1 g (0.10 Mol) Triäthylamin werden in 50 ccm absol. Äther in Stickstoffatmosphäre unter Rühren und Eiskühlung mit einer Lösung von 7.7 g (0.10 Mol) Schwefelkohlenstoff in 20 ccm absol. Äther versetzt. Nach etwa 2 Stdn. wird das gebildete orangefarbene Öl abgetrennt und i. Vak. von Ätherresten befreit. Ausb. 20.2 g (76%).



* Bestimmung durch Titration mit Perchlorsäure in wasserfreiem Eisessig.

Trithiokohlensäure-dibutylester: Unter Stickstoff werden zu 11.16 g (50.0 mMol) Blei(II)-oxid, 7.3 ccm 25-proz. Salzsäure (50 mMol) und 4.5 g (50 mMol) *n*-Butylmercaptan in 60 ccm Tetrahydrofuran unter Rühren und Eiskühlung 13.38 g (50.0 mMol) Triäthylammoniumsalz des Trithiokohlensäure-monobutylesters in 40 ccm Tetrahydrofuran getropft. Nach Stehenlassen über Nacht wird das Tetrahydrofuran i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und die äther. Lösung nach Waschen mit 2*n* NaOH, 2*n* HCl und Wasser über CaCl₂ getrocknet. Nach Abziehen des Äthers hinterbleiben 7.6 g (68.5%) eines gelben Öls, Sdp.₄ 149–150°.



Trithiokohlensäure-didodecylester: 4.04 g (20.0 mMol) Dodecylmercaptan, 1.01 g (10.0 mMol) Triäthylamin und 2.0 g Schwefelkohlenstoff (Überschuß) werden in 75 ccm Äthanol gelöst und tropfenweise mit einer wäßr.-alkohol. Lösung von 3.26 g (10.0 mMol) wasserfreiem Blei(II)-acetat versetzt. Nach Kochen unter Rückfluß über Nacht wird der ausgefallene Niederschlag mit Äther ausgezogen. Rohausb. nach Verdampfen des Äthers 4.3 g (88%); Schmp. 49.5° (aus Aceton).