

Zur Kenntnis der Trithiokohlensäure. I

## Über aliphatische und araliphatische Trithiokohlensäure-diester

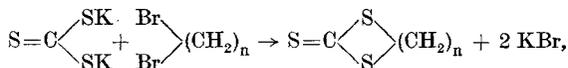
VON FRANZ RUNGE und ZAKI EL-HEWEHI

### Inhaltsübersicht

Die Herstellung einiger Trithiokohlensäure-di-ester der aliphatischen und araliphatischen Reihe wird beschrieben. Es werden eine Reihe Ester der durch die Umsetzung von Monochloressigsäure mit  $K_2CS_3$  erhaltenen Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäuren untersucht.

Obwohl Trithiokohlensäure-di-ester und ihre Darstellungsmethoden seit einem Jahrhundert bekannt sind, ist die Zahl der bisher beschriebenen Verbindungen recht gering und über ihre chemischen und biologischen Eigenschaften wenig bekannt. Wir haben aus diesem Grunde eine Reihe dieser durch hohen Schwefelgehalt ausgezeichneten Ester hergestellt, die für die Kautschuk- und Schmierölindustrie<sup>1)</sup> sowie als Schädlingsbekämpfungsmittel vom Interesse sind.

Die Herstellung der Trithiokohlensäure-di-ester<sup>2)</sup> erfolgt am besten durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Kalium-trithio-carbonat, das man durch Einleiten von getrocknetem Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd, durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff und Fällung mit Äther in befriedigender Ausbeute erhält (s. Tab. 1). Die Reaktion von  $\omega, \omega'$ -Hepta- bzw. -Decamethylendibromid mit  $K_2CS_3$  führte zu den entsprechenden cyclischen Trithiokohlensäure-di-estern:



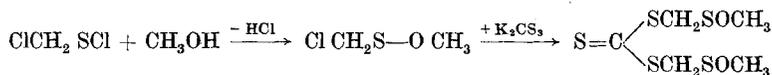
während die Umsetzung von Thiophosgen mit den entsprechenden Dithiolen nur polymere Produkte ergaben.

<sup>1)</sup> Monsanto Chem. Co., US. Pat. 2396487 (1946).

<sup>2)</sup> A. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **123**, 67 (1862); **126**, 291 (1863).

Die Kondensation von Epichlorhydrin mit  $K_2CS_3$ <sup>3)</sup> in äthanolischer Lösung war nach 20 Minuten beendet und führte in fast quantitativer Ausbeute zu einer tiefgelben thermoplastischen Masse, die mit Thiokolen viel Ähnlichkeit aufweist.

Chlormethyl-schwefelchlorid reagierte in der Kälte mit  $K_2CS_3$  in methanolischer Lösung maßgeblich nach folgender Gleichung:

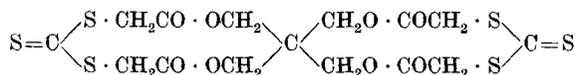


Das kristalline Trithiokarbonat, dessen insektizide Wirkung wir feststellen konnten<sup>4)</sup>, zerfloß nach kurzer Zeit aus unerklärlichen Gründen.

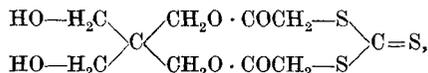
Dichlor-dimethylsulfid konnte mit Kaliumtrithiocarbonat nicht zu einem 6gliedrigen Ring umgesetzt werden. Man erhält nur ein Polykondensat.

Wie bekannt, setzt sich chloressigsäures Natrium leicht mit  $K_2CS_3$  zur auch technisch interessanten Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure<sup>5)</sup> um, von denen bisher nur die Methyl- und Äthylester beschrieben sind. Wir stellten eine Reihe weiterer Ester dar, (Tab. 2), die in den orientierenden Versuchen günstige Oxydation-inhibitor-Wirkung aufwiesen.

Der Versuch, einen Spiran von der Formel:



durch die Kondensation von Pentaerythrit mit Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure zu gewinnen, führte lediglich zur Veresterung von zwei Oxy-Gruppen des Pentaerythrit unter Bildung eines Esters von der Formel:



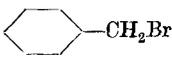
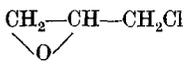
der durch chromatographische Adsorption an  $Al_2O_3$  (nach BROCKMANN) als Aluminium-alkoholat isoliert werden konnte. Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure reagiert mit Diäthylenglykol unter Bildung eines flüssigen Produktes (20gliedriger Ring?).

<sup>3)</sup> Vgl. Société anon. des manufactures des glaces et produits chimique de Saint-Gobain C. A. 47, 7258 b (1953).

<sup>4)</sup> Vgl. H. J. RENNER, Dissertation Halle 1955.

<sup>5)</sup> B. HOLMBERG, J. prakt. Chem. 71, 272 (1905); E. BILLMANN, Liebigs Ann. Chem. 348, 134 (1906).

Tabelle 1

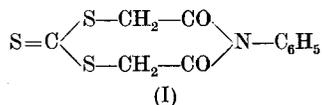
Halogenid	Ester	Reaktionsdauer i. Min.	umkristallisiert aus:
$C_{16}H_{33}Br$	$S=C \begin{cases} SC_{16}H_{33} \\ SC_{16}H_{33} \end{cases}$	60 in Methanol	wäbr. Aceton
	$S=C \begin{cases} SCH_2-\text{Cyclohexane} \\ SCH_2-\text{Cyclohexane} \end{cases}$	40	—
$\begin{matrix} Br \\   \\ (CH_2)_7 \\   \\ Br \end{matrix}$	$S=C \begin{matrix} S \\ / \quad \backslash \\ (CH_2)_7 \end{matrix}$	240	Dioxan + Äther
$\begin{matrix} Br \\   \\ (CH_2)_{10} \\   \\ Br \end{matrix}$	$S=C \begin{matrix} S \\ / \quad \backslash \\ (CH_2)_{10} \end{matrix}$	90	Essigester
	$\left[ -S-CH_2-\underset{\substack{  \\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-S-\overset{\overset{S}{  }}{C} \right]_n$	20	Erwärmen m. verd. HCl, Wasser, Ätha- nol u. Äther, extrahieren m. Aceton
$ClS-CH_2Cl$	$S=C \begin{cases} SCH_2S-OCH_3 \\ SCH_2S-OCH_3 \end{cases}$	30 i. Methanol i. d. Kälte	Äthanol
$\begin{matrix} CH_2Cl \\ / \quad \backslash \\ S \\ \backslash \quad / \\ CH_2Cl \end{matrix}$	$(CH_2S)_n$	60 in Dioxan	Dimethyl- formamid

Das Kaliumsalz des Dimethyltrithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure-monoctadecylesters hat in Wasser eine ausgeprägt schäumende Wirkung.

Mildes Kochen von Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure mit Thionylechlorid führt zur Bildung eines tiefroten festen Produktes, das offenbar das Säurechlorid darstellt. Durch die Umsetzung dieses Produktes mit Anilin in Tetrahydrofuran wurden zwei Substanzen erhalten. Es handelt sich um das dunkelviolette Anil (I) und das farblose S-Trianilinomethyl-thioglykolsäure-anilid (II).

Tabelle 1

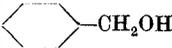
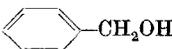
Kristallform	Schmp.	Ausbeute %	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
gelbliche Schuppen	50	—	$C_{33}H_{66}S_3 \cdot 2 H_2O$	594,5	ber. C 66,69 H 11,77 gef. C 67,24 H 10,92
gelbes Öl	Sdp. 190°/etwa 10—2 mm	65	$C_{15}H_{26}S_3$	302,3	ber. C 59,59 H 8,60 gef. C 60,82 H 8,85
gelbe Blättchen	128 (unscharf)	64,5	$C_8H_{14}S_3 \cdot 2 C_5H_8O_3$ <i>2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></i>	382,3	ber. C 50,26 H 7,84 gef. C 49,61 H 8,18
zitronengelbe Kristalle	65—66	99	$C_{11}H_{20}S_3$	248,4	ber. C 53,17 H 8,11 gef. C 52,53 H 8,18
tiefgelbe thermoplastische Masse	220 (Aufschäumung)	99	$(C_6H_{10}OS_3)_n$	$(194,3)_n$	ber. C 37,08 H 5,14 S 49,51 gef. C 36,32 H 5,36 S 48,12
gelbe Würfel	98—100	—	$C_5H_{10}O_2S_5$ $\cdot \frac{1}{2}C_2H_5OH$	285,4	ber. C 25,24 H 4,55 gef. C 25,25 H 3,72
weißes Pulver	175	99,5	$(CH_2S)_n$	$(46,1)_n$	ber. C 26,03 H 4,33 gef. C 26,60 H 4,60



II konnte auch aus Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure durch einstündiges Erhitzen mit überschüssigem Anilin<sup>6)</sup> auf 150° unter  $H_2S$ -Abspaltung erhalten werden. Außerdem entstand Thio-

<sup>6)</sup> Vgl. B. HOLMBERG, J. prakt. Chem. [II] 79, 268 (1909); [II] 81, 454 (1910); [II] 84, 651 (1911).

Tabelle 2

Alkohol	Ester	umkrist. aus	Kristall- form
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$	Äther + Petrol- äther	gelbe Nadeln
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{12}\text{H}_{25} \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{12}\text{H}_{25} \end{cases}$	Äther + Methanol	große, glän- zende tief- gelbe Blätt- chen
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{16}\text{H}_{33} \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{16}\text{H}_{33} \end{cases}$	Äther + Methanol	gelbe Blättchen
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{18}\text{H}_{37} \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{18}\text{H}_{37} \end{cases}$	Essig- ester	gelbe Blättchen
	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{-} \langle \text{Cyclohexane} \rangle \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{-} \langle \text{Cyclohexane} \rangle \end{cases}$	Äther + Methanol	hellgelbe Schuppen
	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{-} \langle \text{Benzene} \rangle \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{-} \langle \text{Benzene} \rangle \end{cases}$	Äther + Methanol	große zitronen- gelbe Nadeln
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 \end{cases}$	—	gelbes Öl
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ (\text{CH}_2)_{10} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{O} \langle \text{Cyclohexane} \rangle \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{O} \langle \text{Cyclohexane} \rangle \end{cases}$	Äther + Methanol	dunkelgelbe körnige Kristalle
$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \end{cases} \text{C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{O} \\ \text{CH}_2\text{O} \end{cases} \text{Al-OH}$	Methanol + Essigsäure- Eluat; lösl. in Benzol	gelbes amorphes Produkt

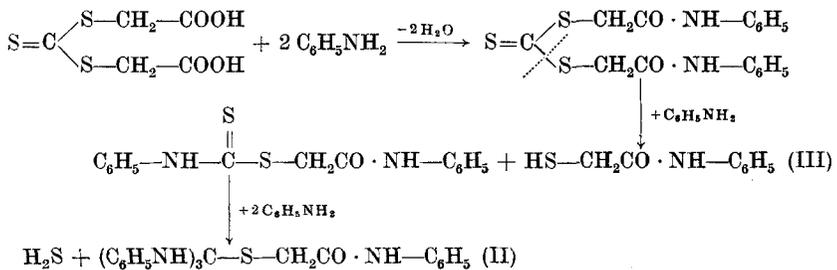
glykolsäure-anilid (III). Die Reaktion verläuft vermutlich folgendermaßen<sup>7)</sup>: s. Schema S. 273.

Die Ausbeute nach unserem Schema ist nahezu quantitativ. Analog verlief die Reaktion mit p-Chloranilin unter Bildung des Dithiodi-

<sup>7)</sup> Vgl. M. DELEPINE u. P. SCHWING, Bl. (4) 7, 894 (1910); R. DELABY u. a., C. R. Acad. Sci. Paris 232, 1676 (1951).

Tabelle 2

Schmp.	Ausbeute %	Summenformel	Mol-Gew.	Analyse
42	61	$C_9H_{12}Cl_2O_1S_3$	351,2	ber. C 30,77, H 3,41 Cl 20,18 gef. C 30,41, H 3,65 Cl 21,41
53	61	$C_{29}H_{54}O_4S_3$	562,5	ber. C 61,92, H 9,60 gef. C 61,69, H 9,43
65	40	$C_{37}H_{70}O_4S_3$	674,6	ber. C 65,81, H 10,34 S 14,26 gef. C 66,46, H 10,38 S 14,44
72	85,5	$C_{41}H_{78}O_4S_3$	730,6	ber. S 13,16 gef. S 13,72
46	89,5	$C_{19}H_{30}O_4S_3$	418,4	ber. C 54,54, H 7,17 gef. C 54,55, H 7,00
76	62,5	$C_{19}H_{18}O_4S_3$	406,4	ber. C 56,15, H 4,42 gef. C 55,92, H 4,94
Sdp. 124—150/etwa 10 <sup>-2</sup> mm	—	$C_{13}H_{20}O_7S_3$	384,3	ber. C 40,62, H 5,20 gef. C 39,92, H 6,13
59—60	12,6	$C_{15}H_{24}O_4S_3$	364,3	ber. C 49,45, H 6,58 gef. C 48,87, H 5,97
sintert	50	$C_{10}H_{13}AlO_7S_3$	368,3	ber. C 32,60, H 3,52 gef. C 32,23, H 4,07



glykolsäure-di-p-chlor-anilids, das scheinbar durch die Oxydation des entsprechenden Thiols durch Luft-Sauerstoff entstand. Durch Zusammenbringen der wäßrigen oder alkoholischen Lösungen von dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsaurem Kalium und Alkyl- bzw. Aralkyl-thiuroniumhalogeniden, entstanden die entsprechenden Thiuronium-Salze der Dicarbonsäure (Tab. 3), die sich durch ihr hervorragendes Kristallisationsvermögen auszeichnen, jedoch weichen ihre Schmelzpunkte nicht stark voneinander ab.

### Beschreibung der Versuche<sup>8)</sup>

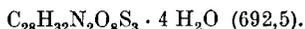
#### Herstellung der Trithiokohlensäure-di-ester

Zu einer bei 100° erhitzten Suspension von  $K_2CS_3$  in absolutem Äthanol wurde unter Rühren und in einer Stickstoff-Atmosphäre das Halogenid tropfenweise gegeben. Nach beendeter Umsetzung, was daran erkannt wurde, daß eine Probe der Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser keinen gelben flockigen Niederschlag von  $ZnCS_3$  mit Zink-acetat-Lösung gab, wurde das Äthanol abdestilliert, die wasserlöslichen Anteile (Kalium-halogenid eventuell auch  $K_2CS_3$ ) durch Extraktion mit Wasser entfernt und der Rückstand mit Äther oder Benzol ausgezogen und weiter verarbeitet.

#### Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure

##### Saures Brucin-Salz:

Die Säure wurde in heißem Wasser gelöst, mit überschüssigem Brucin versetzt und das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Erkalten erhaltene Filtrat wurde eingeeengt, mit wenig Äthanol versetzt. Bitterschmeckende, gelbe Nadeln vom Schmp. 98° (unter Aufschäumen).



Ber.: C 48,56; H 5,77; N 4,04,

gef.: C 47,94; H 5,38; N 3,73.

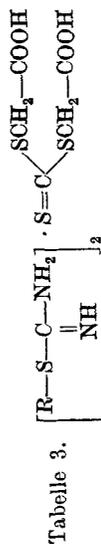
#### Ester der Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure

Die Dicarbonsäure wurde zusammen mit der entsprechenden Menge Alkohol in warmem absolutem Dioxan gelöst, die Lösung abgekühlt, mit getrocknetem HCl-Gas gesättigt, über Nacht stehen gelassen und Dioxan auf dem Wasserbade im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Äther oder Benzol aufgenommen, mit  $KHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde weiter verarbeitet. Nebenprodukte sind die Monoester und im Falle von Diolen wie z. B. Dekamethylen-diol-(1,10), entstanden auch polymere Ester.

#### Herstellung der Säurechloride und Umsetzung mit Anilin

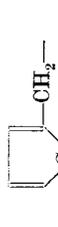
4,4 g Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure wurden mit 30 cm<sup>3</sup>  $SOCl_2$  versetzt und das Gemisch drei Stunden auf dem Wasserbade bei 85° unter Rückfluß gekocht.

<sup>8)</sup> Alle Schmp. sind korrigiert.



R	umkristallisiert aus:	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
CH <sub>3</sub> —	Wasser + Äthanol	169 (Zers.)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	406,4	ber. C 26,59, H 4,43, N 13,77 gef. C 27,05, H 4,86, N 12,85
n—C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> —	Wasser	154	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	574,5	ber. C 43,89, H 7,30, N 9,74 gef. C 43,87, H 7,91, N 9,92
n—C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> —	Äthanol + Wasser	133—134	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	630,6	ber. C 47,61, H 7,92, N 8,88 gef. C 47,68, H 8,26, N 8,35
n—C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> —	Äthanol + Wasser	147	C <sub>31</sub> H <sub>62</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	714,6	ber. N 7,83 gef. N 8,69
n—C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> —	Äthanol + Wasser	147	C <sub>39</sub> H <sub>78</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	826,7	ber. N 6,77 gef. N 7,69
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{S} \\ \diagup \text{CH}_2 \end{array} \right]_{1/2}$	Methanol + Wasser	138 (Zers.)	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>6</sub> · C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	662,7	ber. C 25,37, H 3,31, N 8,45 gef. C 25,40, H 3,86, N 9,42
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \\ \diagup \end{array} \right]_{1/2}$	Wasser	164	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	474,5	ber. C 35,43, H 5,47 gef. C 35,85, H 5,78
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \\ \diagup \end{array} \right]_{10} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \\ \diagup \end{array} \right]_{1/2}$	Wasser + Äthanol	162 (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	516,5	ber. N 10,84 gef. N 10,41
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH—	Methanol + Äther	138	C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	710,7	ber. C 55,76, H 4,78, N 7,87 gef. C 56,78, H 5,47, N 7,51

Tabelle 3 (Fortsetzung)

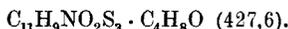
R	umkristallisiert aus	Schmp.	Summenformel	Mol-Gew.	Analyse
$C_6H_5CH_2-$	Wasser	168 (Zers.)	$C_{21}H_{26}N_4O_4S_5$	558,5	ber. C 45,15, H 4,65, N 10,02 gef. C 45,62, H 4,77, N 9,82
	Wasser + Aceton	169 (Zers.)	$C_{21}H_{24}N_5O_6S_5$	648,5	ber. C 38,89, H 3,85 gef. C 38,15, H 3,72
	Wasser	164 (Zers.)	$C_{21}H_{23}ClN_4O_4S_3$	627,4	ber. C 40,19, H 3,98, N 8,92 gef. C 39,80, H 3,90, N 7,78
	Wasser	167 (Zers.)	$C_{23}H_{34}N_4O_4S_5$	614,6	ber. N 9,11 gef. N 8,14
	Äthanol + Wasser	162 (Zers.)	$C_{19}H_{34}N_4O_4S_5$	542,5	ber. C 42,06, H 6,26 gef. C 42,94, H 6,47
	Wasser	157	$C_{17}H_{22}N_4O_4S_7$	570,6	ber. C 35,78, H 3,88, N 9,81, S 39,33 gef. C 34,69, H 4,17, N 9,89, S 39,30
	Äthanol + Wasser	158 (Zers.)	$C_{17}H_{22}N_4O_6S_5$	538,5	ber. C 37,91, H 4,07 gef. C 38,86, H 4,86

Allmählich löste sich die Säure und die Lösung wurde orange gelb, schließlich dunkelrot. Überschüssiges  $\text{SOCl}_2$  wurde im Vakuum entfernt. Das Säurechlorid blieb als ein tiefrotes festes Produkt zurück, das in heißem Äther schwer, im kalten Tetrahydrofuran leicht löslich ist. Zur Lösung des Säurechlorids in Tetrahydrofuran wurde eine ätherische Lösung von 8 g Anilin langsam unter Rühren zugesetzt, wobei die Lösung sich allmählich erwärmte. Am nächsten Tage wurden die Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand zur Entfernung des unumgesetzten Anilins mit verdünnter  $\text{HCl}$  verrührt, filtriert und anschließend mit Wasser gewaschen. Es blieb eine dunkelviolette Masse, die mit heißem Aceton extrahiert wurde. Aus dem Aceton-Extrakt wurde eine farblose Substanz isoliert, die aus Tetrahydrofuran + Aceton umkristallisiert wurde. Die Ausbeute an (II) (bei  $249^\circ$  schmelzende Schuppen) betrug 1 g.



Ber.: C 71,33; H 5,77; N 12,33,  
gef.: C 71,85; H 5,83; N 11,81.

Der Rückstand nach dem Extrahieren mit heißem Aceton wurde durch wiederholtes Lösen in Tetrahydrofuran und Fällen mit Äther gereinigt. Das Anil (I) stellte ein dunkelviolettes Pulver dar, das bei  $140^\circ$  schmolz. Ausbeute 5 g.



Ber.: N 3,28, gef.: N 2,82.

## Umsetzung von Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure mit Aminen

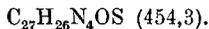
### a) Mit Anilin

23,2 g (0,25 Mol) Anilin und 11,1 g (0,05 Mol) Säure wurden auf dem Ölbad bei  $150^\circ$  erhitzt. Bei  $140^\circ$  begann  $\text{H}_2\text{S}$  zu entweichen, die hellgelbe Lösung wurde allmählich dunkel und gegen Ende der Reaktion, die 1,5 Stunden beanspruchte, hat das Reaktionsprodukt eine dunkelorange Farbe angenommen. Die abgekühlte feste Masse wurde mit verdünnter  $\text{HCl}$  verrieben, um den Überschuß Anilin zu beseitigen. Durch Extrahieren mit heißem Wasser wurde eine farblose Substanz isoliert, die die charakteristische Reaktion der freien Mercapto-Gruppe<sup>9)</sup> aufwies. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther schmolz das Produkt bei  $106^\circ$ . Es gab in der Mischprobe mit authentischem Thioglykolsäure-anilid (III) keine Schmelzpunkterniedrigung. Ausbeute: 7 g (83,8% d. Th.).



Ber.: C 57,49; H 5,38; N 8,38,  
gef.: C 57,82; H 5,38; N 7,42.

Der wasserunlösliche Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Große farblose Schuppen vom Schmp.  $249^\circ$ . Das Produkt zeigte sich identisch mit dem s-Trianiolino-methyl-thioglykolsäure-anilid (II). Ausbeute: 20 g (88,1% d. Th.).



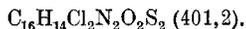
Ber.: N 12,32, gef.: N 12,22.

<sup>9)</sup> H. REINBOLDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1311 (1926).

## b) Mit p-Chloranilin

Die Reaktion wurde bei einer Badtemperatur von 130--140° durchgeführt und das Reaktionsprodukt auf gleiche Art verarbeitet.

Extrahieren mit Methanol ergab jedoch ein Produkt, daß die typischen Reaktionen der freien Mercapto-Gruppe erst nach der Reduktion mit Zinn und Salzsäure zeigte. Somit ist das Produkt als Disulfid zu betrachten. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol, schmolzen die länglichen Nadeln bei 185° (Zers.).



Ber.: C 47,89; H 3,48; N 6,97,

gef.: C 48,15; H 3,73; N 6,38.

**Thiuronium-Salze**

Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure wurde in Äthanol gelöst, dazu 2 Tropfen 5proz. äthanolische Phenolphthalein-Lösung zugefügt und mit wäßriger KOH genau neutralisiert. Die Lösung des Kalium-Salzes wurde nach der Zugabe eines Tropfens sehr verd. HCl mit der berechneten Menge Alkyl- bzw. Aralkyl-thiuroniumhalogenid gelöst in Wasser oder Alkohol versetzt und stehen gelassen. Die Ausbeuten sind quantitativ.

*Halle (Saale), Institut für technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1958.