

Zur Kenntnis der Trithiokohlensäure. II

Darstellung von Trithiokohlensäure-diester durch die Umsetzung von Thiophosgen mit Thiolen und Thiophenolen

VON FRANZ RUNGE, ZAKI EL-HEWEHI, EBERHARD TAEGER¹⁾

Inhaltsübersicht

Die Darstellung von Trithiokohlensäure-diester durch die Umsetzung von Thiophosgen mit aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, araliphatischen und heterocyclischen Thiolen wird beschrieben.

Während Dialkyl- und Diaralkyl-trithiokarbonate durch die Umsetzung von Alkyl- bzw. Aralkyl-halogeniden mit Ammonium-trithiokarbonat²⁾ oder Kalium-trithiokarbonat³⁾ erhalten werden können, schlugen alle ähnlichen Versuche mit Arylhalogeniden fehl. In der Literatur sind lediglich drei Diaryl-trithiokarbonate beschrieben⁴⁾, die durch die Kondensation von Thiophosgen mit den entsprechenden Natrium-thiophenolaten hergestellt werden konnten. Diese Methode, zugleich die einzig mit Sicherheit bekannte für die Gewinnung der Diaryl-trithiokarbonate, erfreut sich trotz ihrer Einfachheit und obwohl die glatt verlaufenden Umsetzungen fast quantitative Ausbeuten liefern, keiner großen Beliebtheit, was hauptsächlich auf die äußerste Giftigkeit des Thiophosgens und auf den üblen Geruch der Thiole bzw. Thiophenole zurückzuführen ist.

In der Technik finden verschiedene Trithiokohlensäure-di-ester Anwendung, z. B. Benzyl-, Chlorbenzyl-⁵⁾ und Dodecyl-⁶⁾trithiokarbonate werden als Plastisiermittel bei der Copolymerisation von Butadien-

1) Siehe Diplomarbeit EBERHARD TAEGER, Halle/S., 1958.

2) E. WERTHEIM, J. Amer. chem. Soc. **53**, 4037 (1931).

3) A. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **123**, 67 (1862); **126**, 291 (1863); E. MYLIUS, Ber. dtsh. chem. Ges. **6**, 312 (1873).

4) W. AUTHENRIETH u. H. HEFNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2151 (1925); W. R. WALDEN u. E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2403 (1923).

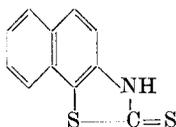
5) Monsanto Chem. Co., U.S. Pat. 2547150 (1951).

6) Socony Vacuum Oil Co. Inc. U.S. Pat. 2552055 (1951).

styrol verwendet. Thienyl-trithiokarbonat⁷⁾ wird als „Additiv“ (Oxydationsinhibitor) den Schmierölen beigemischt. Andere Di-alkyl-trithiokarbonate haben sich als Nematocide bewährt⁸⁾.

Mit dieser Arbeit wurde bezweckt, substituierte Trithiokohlensäure-di-ester, namentlich halogenhaltige, herzustellen und nach evtl. fungiciden und insekticiden Eigenschaften zu untersuchen. Bemerkenswert ist es, daß Trithiokohlensäure-di-n-nonylester eine stark entschäumende Wirkung aufweist. Trithiokohlensäure-bis-(p-chlorphenyl)-ester ist dimorph, während der entsprechende o-Chlorphenylester eine gelbe Flüssigkeit darstellt.

Die Durchführung der Umsetzung von Thiophosgen mit ω, ω' -Hepta- bzw. -Deka-methylen-dithiol und Aminothiophenolen nach dem Verdünnungsprinzip führt nicht zu den erwarteten Estern, sondern zu polymeren Produkten. Neben dem Polymer aus der Kondensation von Thiophosgen mit 2-Amino-1-thionaphthol⁹⁾ entstand eine Substanz, deren Analysenwerte auf folgende Formel hindeuten:



Zur Reinigung der flüssigen Trithiokohlensäure-di-ester wurden die Rohprodukte entweder an Al_2O_3 (nach BROCKMANN) chromatographisch zerlegt oder der Hochvakuum-Destillation unterworfen. Während die Trithiokohlensäure-di-ester der aliphatischen Reihe ohne merkliche Zersetzung destillieren, zerfielen die übrigen Ester beim Erhitzen unter Bildung der entsprechenden Sulfide. Beim Destillieren des Trithiokohlensäure-dibenzhydrylesters zerfiel er unter Bildung des blauen Thiobenzophenons.

Beschreibung der Versuche

1. Wir erhielten das bei 71 bis 74° siedende rote flüssige Thiophosgen durch die Chlorierung von CS_2 bei Zimmertemperatur in Gegenwart von J_2 und die Reduktion des entstandenen Perchlormethylmercaptans¹⁰⁾ mit Tetralin¹¹⁾.

⁷⁾ R. L. FRANK, J. polymer. Sci. **3**, 50 (1948).

⁸⁾ Stauffer Chem. Co., U.S. Pat. 2676129 (1954).

⁹⁾ HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie Bd. IX (1955). Hergestellt nach der HERZSCHEN Reaktion durch die Umsetzung von β -Naphthylamin mit Schwefelchlorür.

¹⁰⁾ G. M. DYSON, F. C. WHITMORE u. A. M. GRISWALD, Org. Synth., Col. Vol. I, 493 (1932).

¹¹⁾ Farbenfabriken Beyer, DBP 853162 (1952).

2. Herstellung der Thiophenole

2.1 β -Thionaphthol aus β -Naphthalin-sulfochlorid

Zu einer Suspension von 6,75 g (0,18 Mol) LiAlH_4 in 500 cm^3 abs. Äther ließ man eine ätherische Lösung von 20 g β -Naphthalin-sulfochlorid (0,09 Mol) in 150 cm^3 abs. Äther langsam eintropfen. Es setzte sofort eine stürmische Reaktion unter heftiger Gasentwicklung ein. Nach erfolgter Zugabe der ätherischen Sulfochlorid-Lösung wurde auf dem Wasserbad 15 Minuten unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde in der Kälte langsam mit verd. HCl versetzt, bis zwei klare Schichten entstanden sind. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein Öl zurück, das bald kristallin erstarrte. Es wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.: 81°C , Ausbeute 78% d. Th.

2.2 p-Dimethylamino-thiophenol¹²⁾

4,9 g LiAlH_4 (0,13 Mol) wurden in 300 cm^3 abs. Tetrahydrofuran suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von 20 g (0,065 Mol) Bis-(p-dimethylaminophenyl)-disulfid¹³⁾ in 100 cm^3 abs. Tetrahydrofuran versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Die Reaktion begann sofort unter Entfärbung der gelben Disulfid-Lösung und war nach einer Stunde beendet. Danach wurde das Reaktionsgemisch zur Trockene eingedampft, mit verd. HCl versetzt und ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge wurden mit Wasser neutral gewaschen und der Äther nach Trocknung mit Na_2SO_4 abdestilliert. Der Rückstand stellte ein gelbliches Öl dar, das wegen seiner Neigung zur Oxydation nicht weiter gereinigt wurde. Ausbeute betrug 60% d. Th.

3. Umsetzung von Thiophosgen mit (s. Tabelle)

3.1 Aliphatischen Monothiolen

Die zur Mercaptid-Bildung erforderliche Menge Natrium wurde in einer abs. äthanolischen Lösung des Thiols gelöst und die entstandene Mercaptid-Lösung tropfenweise mit der berechneten Menge Thiophosgen versetzt. Die orange Farbe des Thiophosgens verschwand beim Schütteln, und der Trithiokohlensäure-di-alkylester schied sich als gelbes Öl ab, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Zur Reinigung wurde die Ester im Hochvakuum destilliert.

3.2 Aliphatischen Dithiolen

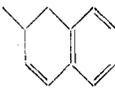
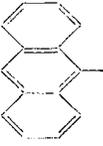
In einem geräumigen Kolben, versehen mit Rührer und Tropftrichter, legt man 2 Liter Wasser vor. Unter Rühren tropft gleichzeitig eine wäßrige äthanolische Lösung des Mercaptids (0,025 Mol) – erhalten durch Lösen von Natrium in einer äthanolischen Lösung des Dithiols und anschließender Verdünnung mit Wasser –, sowie eine Lösung von 0,05 Mol Thiophosgen in 250 cm^3 Tetrahydrofuran, sehr langsam ein.

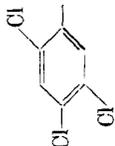
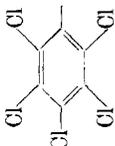
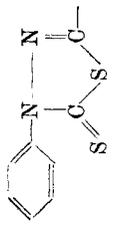
Das Trithiokarbonat schied sich als gelbes, flockiges Produkt aus, das in allen üblichen Lösungsmitteln einschließlich Dimethylformamid unlöslich ist. Die Kettenlänge dieser Polymere ist unterschiedlich, denn nach längerem Kochen mit Benzol wurden Spuren eines offenbar niedermolekularen Produktes herausgelöst. Das polymere Produkt wurde mit Äthanol ausgekocht und mit Äther gewaschen.

¹²⁾ Vgl. V. MERZ u. W. WEITH, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1574 (1886).

¹³⁾ E. HOLZMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 1641 (1887).

$\begin{matrix} \text{SR} \\ \diagdown \\ \text{Allgemeine Formel } \text{S}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{SR} \end{matrix}$

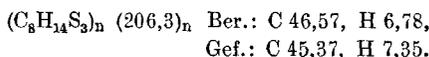
R	umkristallisiert aus	Kristallform	Ausb. %	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$		orange-gelbes Öl	94,5	Sdp. 101—102° etwa 10—1 mm	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{S}_3$	306,3	Ber.: C 58,81, H 9,79, S 31,40 Gef.: C 58,16, H 10,39, S 31,54
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$		orange-gelbes Öl	92	Sdp. 80—90° etwa 10—4 mm	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{S}_3$	362,4	Ber.: C 62,96, H 10,48, S 26,54 Gef.: C 62,99, H 10,34, S 25,64
	Äthanol	körnige Kristalle	—	116—117	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$ $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	472,4	Ber.: C 48,30, H 5,08, S 20,35 Gef.: C 48,83, H 4,13, S 21,37
	Benzol-Eluat	gelbes Öl	—	—	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{S}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	498,5	Ber.: C 74,69, H 6,02 Gef.: C 73,14, H 6,56
	Äthanol	dünne Blättchen	96	139—140	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{S}_3$	362,4	Ber.: C 69,59, H 3,86, S 26,53 Gef.: C 69,29, H 4,60, S 25,88
	Benzol	orangegelbe Prismen	98	215—216	$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{S}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	618,6	Ber.: C 79,61, H 4,85, S 15,54 Gef.: C 79,56, H 4,35, S 15,41

R	umkristallisiert aus	Kristallform	Ausb. %	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
	Dimethylformamid + Wasser	1. schokoladefarbene Prismen 2. gelbe Nadeln	99,5	140—141	$C_{13}H_9Cl_3S_3$	331,2	Ber.: C 47,14, H 2,41, S 29,04 Gef.: C 47,06, H 2,45, S 29,37
	Äthanol	eckergelbe Nadeln	99,5	136—137	$C_{13}H_4Cl_6S_3$	469,1	Ber.: C 33,28, H 0,85, S 20,50 Gef.: C 33,63, H 0,89, S 20,47
	¹⁴⁾ Äthanol	gelbe Mikrokristalle	94,5	209—210 (Zers.)	$C_{13}Cl_{10}S_3$	607,3	Ber.: C 25,71, H 0,00, S 15,83 Gef.: C 24,48, H 0,00, S 15,48
	Äthanol	goldbraune dünne Blättchen	91	179,5—180,5	$C_{17}H_{20}N_2S_3$	348,4	Ber.: C 58,60, H 5,74, S 27,60 Gef.: C 58,41, H 5,12, S 28,44
	Toluol	dunkelorange rote Nadeln	96	152	$C_{17}H_{10}N_4S_7$	494,6	Ber.: C 41,28, H 2,02, S 45,37 Gef.: C 41,87, H 1,95, S 45,32

¹⁴⁾ Vgl. Farbwerke Beyer. Engl. Pat. 4344/50 (1950).

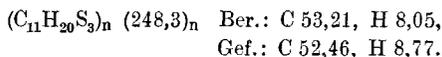
3.21 Heptamethylen-dithiol-(1,7)

Das orangefarbene flockige Produkt schmolz bei 227–235°.



3.22 Dekamethylen-dithiol-(1,10)

Das orangefarbene Produkt schmolz bei 192° (unscharf).



3.3 Alicyclischen und Araliphatischen Thiolen

Das Thiol wurde in der zur Mercaptid-Bildung erforderlichen Menge wäßriger NaOH gelöst. Man setzte nur die berechnete Menge Thiophosgen hinzu und schüttelte das Reaktionsgemisch zwei Stunden auf der Maschine. Danach schied sich das Trithiokarbonat als rötlich gelbes Öl ab. Es wurde mit Äther extrahiert und im Hochvakuum destilliert.

3.31 Aromatischen Thiolen (Thiophenolen)

3.311 Unsubstituierten Thiophenolen

3.3111 β -Thionaphthol

6,5 g β -Thionaphthol wurden in einer Lösung von 0,9 g Natrium in 50 cm³ abs Äthanol gelöst und mit Wasser verdünnt. Zur entstandenen Lösung von Natrium β -Thionaphtholat fügt man unter Schütteln 2,3 g Thiophosgen portionsweise zu. Der gelbe Niederschlag des Bis- β -naphthyl-trithiokarbonates wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen.

3.3112 9-Mercapto-anthracen¹⁵⁾

5 g des Natriummercaptids wurden in 100 cm³ Aceton gelöst und unter Schütteln mit 1,2 g Thiophosgen versetzt. Sofort fiel ein gelber Niederschlag des gebildeten Trithiokohlensäure-bis-(9,9'-anthracyl)esters aus. Nach dem Verdünnen mit H₂O wurde abgesaugt und umkristallisiert.

3.312 Chlorierten Thiophenolen

Das chlorierte Thiophenol wurde in verd. NaOH gelöst und die filtrierte Lösung mit der berechneten Menge Thiophosgen portionsweise unter Schütteln versetzt. Nach halbstündigem kräftigem Schütteln wurde der ausgeschiedene feste Ester abgetrennt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Der Trithiokohlensäure-bis-(o-phenyl)-ester stellt ein gelbes Öl dar.

3.313 Amino-thiophenolen

3.3131 Thiophenolen mit freier Amino-Gruppe

Die Umsetzung der Zink-Salze der Aminothiophenole mit Thiophosgen in wäßriger Suspension lieferte gelbe bis rote unlösliche Polymere. Lediglich bei 2-Amino-1-thio-

¹⁵⁾ Vgl. P. FRIEDLÄNDER, (1919) 14, 835; DRP 441 748 (1924).

naphthol wurde durch Extraktion des Rohproduktes mit Benzol eine farblose – scheinbar niedermolekulare – Substanz isoliert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolz sie bei 234°.

$C_{11}H_7NS_{24} \cdot \frac{1}{2} C_6H_6$ (256,3) Ber.: C 65,62, H 3,90, N 5,46,
Gef.: C 64,24, H 4,09, N 5,17.

3.3132 p-Dimethylamino-thiophenol

7 g des Thiophenols wurden in einer Lösung von 2,1 g NaOH in 250 cm³ Wasser gelöst, dabei schied sich in geringer Menge ein gelber Niederschlag ab, der wahrscheinlich aus dem durch Autoxydation entstandenem Disulfid bestand und der abfiltriert wurde. Unter Schütteln versetzte man das Filtrat tropfenweise mit 2,5 g Thiophosgen. Es schied sich sofort ein rotbraunes festes Produkt aus, das durch Fällern aus Aceton-Lösung mit Wasser gereinigt werden konnte.

3.4 Heterocyclischen Thiolen

20 g des Kalium-Salzes des Phenyl-dithio-biazolon-sulhydrats¹⁷⁾ wurden in 500 cm³ Wasser gelöst und unter Schütteln langsam mit 4,3 g Thiophosgen versetzt. Augenblicklich entfärbte sich die ursprünglich gelbe Lösung unter Ausscheidung eines festen orangefarbenen Niederschlages. Das Produkt wurde abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und umkristallisiert.

¹⁷⁾ Vgl. M. Busch, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2507 (1894).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1958.