

Zur Kenntnis der Trithiokohlensäure. IV¹⁾

Über die Herstellung und Eigenschaften von Trithiokohlensäure-di-estern und ihre Verwendbarkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel

VON FRANZ RUNGE, ZAKI EL-HEWEHI²⁾, HANS-JOACHIM RENNER³⁾
UND EBERHARD TAEGER⁴⁾

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Trithiokohlensäure-di-ester der aliphatischen, araliphatischen und aromatischen Reihen wurden hergestellt und ihre chemischen sowie biologischen Eigenschaften untersucht.

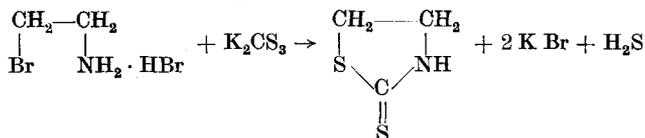
Das leicht zugängliche Barium-trithiocarbonat hat sich bei der Herstellung von aliphatischen und araliphatischen Estern bewährt.

Von den untersuchten Estern zeigten lediglich die Diaryl-trithio-carbonate günstige insektizide Wirkung.

1. Herstellung von Trithiokohlensäure-di-ester

1.1. Bekanntlich reagiert M_2CS_3 , wobei $M = Na, K$ oder NH_4 , mit Alkyl- bzw. Aralkyl-halogeniden meistens unter Bildung der entsprechenden Trithiokohlensäure-di-ester.

Beim Eintritt weiterer Substituenten in das Alkyl-halogenid (Chloracetonitril, Äthylen-chlorhydrin), entstanden hauptsächlich die entsprechenden Sulfide. Beim Äthylen-chlorhydrin wurde außerdem noch 2,5-Dithiacyclopentanthion-(1) gebildet. Ein weiterer Ringschluß fand bei der Reaktion von 1-Brom-2-amino-äthan-hydrobromid mit K_2CS_3 statt. Hierbei entstand fast quantitativ Thio-thiazolidon-(2):



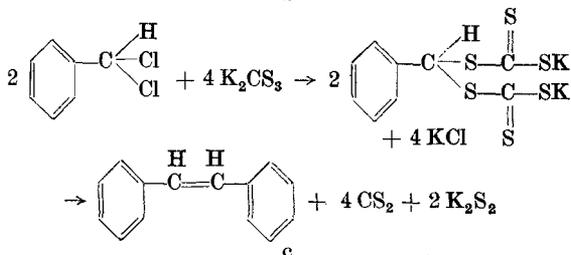
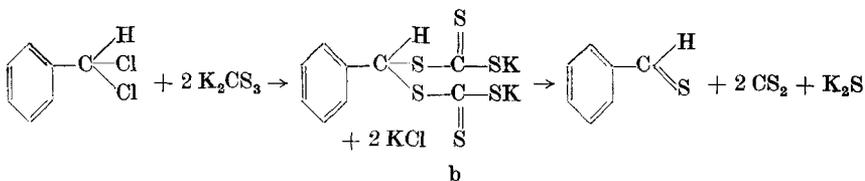
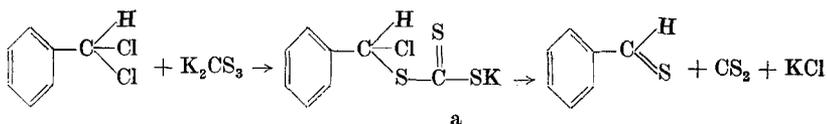
¹⁾ Vgl. Z. EL-HEWEHI u. F. RUNGE, J. prakt. Chem. [4] 9, 33 (1959); dort auch frühere Literatur.

²⁾ Jetzige Adresse: Z. EL-HEWEHI, Biologisches Institut des VEB Farbenfabrik Wolfen.

³⁾ Vgl. H.-J. RENNER, Promotionsarbeit Halle 1955.

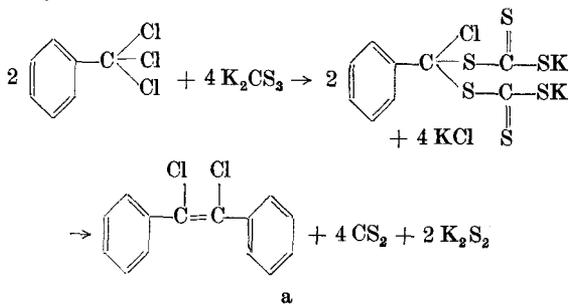
⁴⁾ Vgl. EBERHARD TAEGER, Promotionsarbeit, erscheint demnächst.

Chlorierte Äther sowie halogenierte Äthylen-Derivate setzten sich mit M_2CS_3 nicht um. Das Reaktionsprodukt von β -bromäthansulfonsaurem Natrium und K_2CS_3 war unbeständig. Die Umsetzung mit Aralkyl-halogeniden führte zur Bildung von Di-estern. So reagierte Benzyl- bzw. α -Menaphthyl-chlorid mit K_2CS_3 unter Bildung von festen Produkten⁵⁾. Dagegen verhalten sich polyhalogenierte Kohlenwasserstoffe, in denen die Halogenatome an einem C-Atom sitzen wie z. B. bei Benzalchlorid und Benzotrichlorid, völlig anders. Aus Benzalchlorid entstanden Thiobenzaldehyd und Stilben, was scheinbar auf den Zerfall der gebildeten Trithiocarbonate zurückzuführen ist:

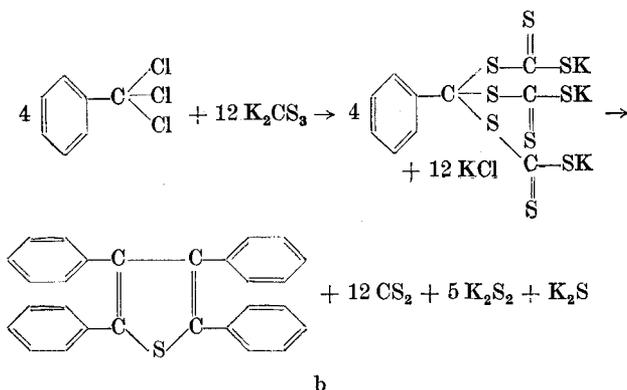


Gleichzeitig wurden Harze gebildet.

Die Umsetzung von Benzotrichlorid mit K_2CS_3 lieferte ein Gemisch aus α,β -Dichlor-stilben und Tetraphenyl-thiophen, wie die folgenden Gleichungen zeigen:



⁵⁾ Vgl. E. WERTHEIM, J. Amer. chem. Soc. 48, 828 (1926).



Versuche, M_2CS_3 mit Aryl-halogeniden umzusetzen schlugen fehl, was durch die feste Bindung des aromatisch gebundenen Halogens zu erklären ist. Es wurde jedoch festgestellt, daß die Anwesenheit von bestimmten Substituenten wie z. B. der NO_2 -Gruppe, die Reaktionsfähigkeit des Halogens erhöht, was eine Bildung von Diaryl-trithiocarbonate ermöglicht.

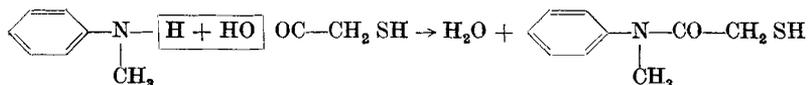
1.3. Da die Herstellung von Trithiokohlensäure-di-ester auf dem Wege der Alkalimetall-trithiocarbonate, mit vielen Unkosten verbunden ist — für die Herstellung von K_2CS_3 ist das kostspielige absolute Äthanol erforderlich —, wurde versucht, K_2CS_3 durch billige Trithiocarbonate zu ersetzen. Es stellte sich heraus, daß das leicht zugängliche BaCS_3 sich ebensogut für diese Umsetzungen eignet.

1.4. Für Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von Trithiokohlensäure-di-estern gegenüber reaktionsfähigen Stickstoffverbindungen wurden eine Reihe in erster Linie halogensubstituierter aromatischer Trithiokohlensäure-di-ester hergestellt. Die für die Synthese aromatischer Trithiokohlensäure-di-ester einzig mögliche Methode, die Umsetzung von Thiophosgen mit den entsprechenden Thiophenolaten, führte in guten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten.

Die benötigten Thiophenole wurden vorteilhaft aus den Sulfochloriden gewonnen. Letztere wurden aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung mit Chlorsulfonsäure in Chloroform in der Kälte oder ohne Lösungsmittel in der Siedehitze hergestellt⁶⁾. Die Sulfochloride wurden mit Zink in wäßriger Suspension bei 60 bis 70° zuerst zu den Zinksalzen der entsprechenden Sulfinsäuren und schließlich mit Zink und verdünnter Salzsäure in der Eiskälte zu den entsprechenden Thiophenolen reduziert.

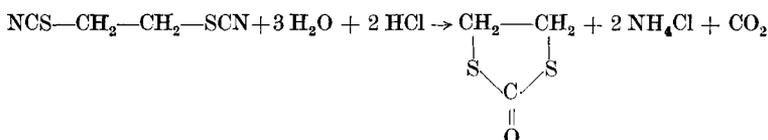
⁶⁾ E. H. HUNTRESS u. F. H. CARTEN, J. Amer. chem. Soc. **62**, 511 (1940).

Ferner wurden einige Mercaptoverbindungen von der allgemeinen Formel $\text{Ar}-\underset{\text{R}}{\text{N}}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{SH}$ durch Erhitzen von sekundären aromatischen Aminen mit Thioglykolsäure hergestellt, z. B.:



und die meistens öligen Produkte mit Thiophosgen in Gegenwart von wäßriger Lauge umgesetzt.

1.5. Eine neue Synthese des 2,5-Dithiacyclopentanthions-(1) gelang aus Äthylen-rhodanid. Bei dem Versuch, 2,5-Dithiacyclopentanimid-(1)-hydrochlorid aus Äthylendirhodanid durch Erhitzen mit Wasser unter katalytischer Wirkung von HCl herzustellen, wie es von KÖHLER⁷⁾ beschrieben ist, wurde festgestellt, daß die Reaktion mit guten Ausbeuten zum 2,5-Dithiacyclopentanon-(1) weiterläuft.



Letzteres ließ sich durch mehrstündiges Kochen in Xylol mit P_2S_5 in das 2,5-Dithiacyclopentanthion-(1) überführen. Versuche, aus dem Phenyl-acetylen-dirhodanid mit HCl oder H_2SO_4 das 3-Phenyl-2,5-dithiacyclopentanon-(1) herzustellen, führten lediglich zu Harzen.

2. Eigenschaften

Weitere Versuche beschäftigten sich mit der Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Trithiokohlensäure-ester. Sie zeichnen sich durch ihre große Beständigkeit gegenüber Säuren aus. Von Laugen werden sie nur in der Wärme angegriffen.

2.1. Halogenierung

2.11. Durch die Umsetzung von Trithiokohlensäure-dimethyl- bzw. diäthyl-ester mit Brom erhielten BEHREND⁸⁾ und Cahours⁹⁾ rote kristalline Komplex-Verbindungen von der Formel $\text{R}_2\text{CS}_3 \cdot \text{Br}_2$, die durch die Einwirkung von Wasser unter Bildung von HBr zersetzten; konz. Kalilauge scheidet Brom ab und hinterläßt den entsprechenden Ester.

⁷⁾ KÖHLER, Liebigs Ann. Chem. **22**, 73 (1837).

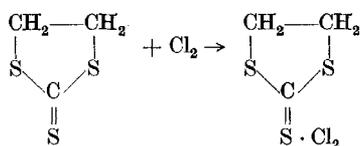
⁸⁾ M. BEHREND, Liebigs Ann. Chem. **128**, 333 (1863).

⁹⁾ CAHOUS, A. ch. [3] **19**, 162.

Später haben CHALLENGER und MASON¹⁰⁾ beim Versuch, im 2,5-Dithiacyclopentanthion-(1) Wasserstoffatome durch Brom zu ersetzen, festgestellt, daß lediglich eine Molekülverbindung der Formel: $C_3H_4S_3 \cdot Br_2$ erhalten werden kann, die bei Berührung mit Feuchtigkeit wieder in die Komponenten zerfällt.

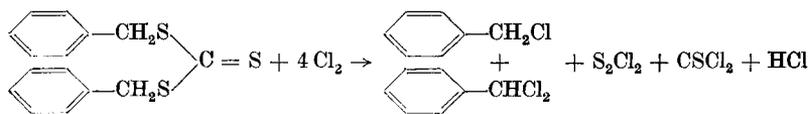
2.12. In einem amerikanischen Patent¹¹⁾ wurde die Verwendung der Chlorierungsprodukte von cyclischen Trithiokohlensäureestern als Fungizide vorgeschlagen. Obgleich für ein Chlorierungsprodukt des 2,5-Dithiacyclopentanthions-(1) die Summenformel $C_3H_2Cl_4S_3$ angegeben ist, wurde über die Konstitution nichts ausgesagt.

2.121. Chlorierung von 2,5-Dithiacyclopentanthion-(1): Der Reaktionsverlauf erfolgte analog der Patentvorschrift in Tetrachlorkohlenstoff bei 65°. Bei Gewichtszunahme entsprechend der Gleichung:



fiel die Molekülverbindung als Niederschlag aus. Sie zerfiel an der Luft, sowie bei Einwirkung von Wasser. Bei weiterem Einleiten von Chlor, ging die Molekülverbindung wieder in Lösung und die Chlorierung wurde in verschiedenen Versuchen bei der Gewichtszunahme von 3,4,5 und 6 Chlor abgebrochen. Nach Zersetzung mit Eiswasser wurden Öle erhalten, die jedoch entgegen der Patentangabe auch bei niedrigen Chlorgehalten HCl abspalten. Kryoskopisch wurde in Benzol festgestellt, daß diese Öle bereits Molgewichte von 500–1000 hatten. Beim Stehen vernetzen sie weiter unter steter HCl-Entwicklung und gingen dabei in eine halb feste Form über. Die Vernetzung ließ sich durch Kochen mit Ammoniak beschleunigen, wobei amorphe Pulver entstanden, die nur noch sehr geringe Chlor-Gehalte aufwiesen. Auf Grund der HCl-Abspaltung, scheidet eine Verwendung dieser Produkte als Schädlingsbekämpfungsmittel aus.

2.122. Chlorierung von Dibenzyl-trithiocarbonat: Die Chlorierung erfolgte hierbei ohne Lösungsmittel in der Kälte und führte zur Spaltung des Trithiocarbonat-Moleküls:



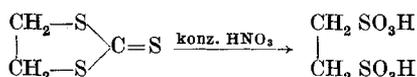
¹⁰⁾ F. CHALLENGER, E. A. MASON u. a., J. chem. Soc. (London) 1953, 292.

¹¹⁾ Stauffer chem. Co., U.S.-Pat. 2662899 (1953); C. A. 48, 12797c (1934).

2.13. Die Umsetzung von Trithiokohlensäure-di-estern mit Jod führte zur Bildung von beständigen Molekülverbindungen mit 1 Jodmolekül/Schwefelatom. So entstand durch das Zusammenbringen von $\text{CS}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ und Jod in ätherischer Lösung, ein schwarzes kristallines Produkt von der Formel: $\text{CS}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2 \cdot 3 \text{J}_2$.

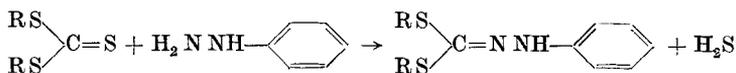
Es scheint, daß die Beständigkeit der Komplex-Verbindungen von Trithiokohlensäure-di-estern mit Halogenen mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens zunimmt.

2.2. Oxydation: Durch starke Oxydationsmittel werden die Trithiokohlensäure-di-ester abgebaut und es entstehen vorwiegend die entsprechenden Sulfonsäuren¹²⁾:



Weniger drastische Oxydationsmittel wie z. B. verd. HNO_3 oder KMnO_4 in acetonischer Lösung führen die Trithiokohlensäure-di-ester hauptsächlich in die Dithio-carbonate über¹³⁾. Dagegen ergab die Oxydation von Dibenzyltrithiocarbonat nicht Dibenzyl-dithiocarbonat, sondern Dibenzylsulfid.

2.3. Kondensation mit Phenylhydrazin. Trithiokohlensäure-di-ester ließen sich im allgemeinen mit guten Ausbeuten in die Phenylhydrazone überführen, wenn die Komponenten im molaren Verhältnis in äthanolischer Lösung längere Zeit erhitzt wurden:



Beim Eintritt einer Doppelbindung in den cyclischen Trithiokohlensäure-ester wurde die Hydrazone-Bildung schwieriger. Die entsprechenden Semicarbazone und Thiosemicarbazone ließen sich unter den gleichen Bedingungen nicht herstellen.

2.4. Anlagerung an Sultone: HELBERGER¹⁴⁾ hatte gefunden, daß das reaktionsfreudige Propansulton sich an Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff unter Bildung von Sulfonsäuren anlagert.

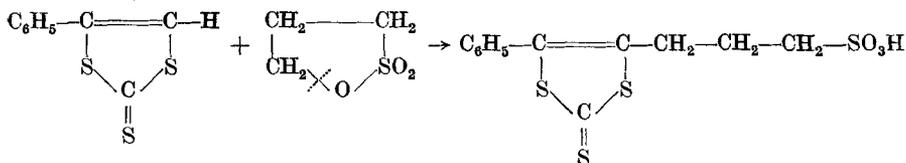
In eignen Versuchen zeigte es sich, daß cyclische Trithiokohlensäure-ester wie z. B. 2,5-Dithiacyclopentanthion-(1), im Gegensatz zu den kettenförmigen Estern wie z. B. Dibenzyl-trithiocarbonat, durch mehrstündiges Erhitzen mit Propan-sulton bei 120° in wasserlösliche

¹²⁾ A. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **126**, 269 (1863).

¹³⁾ A. LÜTTRINGHAUS, C. R. Acad. Sci. Paris **224**, 577 (1941).

¹⁴⁾ H. J. HELBERGER u. a., Liebigs Ann. Chem. **565**, 22–35 (1849).

Verbindungen umgewandelt werden. So reagierte z. B. 3-Phenyl-2,5-dithiacyclopententhion(1) wie folgt:



2.5. Es gelang nicht, den Chlormethyl-Rest in den aromatischen Kern von Diphenyl-trithiocarbonat einzuführen.

3. Charakterisierung der Trithiokohlensäure-di-ester

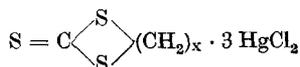
Da die bei der Herstellung von Trithiokohlensäure-estern anfallenden Gemische oft öligler Natur sind, die sich zum Teil durch Hochvakuum-Destillation, Wasserdampf-Destillation sowie chromatographische Adsorption nicht reinigen lassen, wurden Versuche unternommen, um Trithiokohlensäure-ester charakterisieren zu können.

3.1. CHALLENGER¹⁰⁾ behauptete, daß GROTES Reagenz¹⁵⁾ allgemein die Gruppierung $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{S}-$ durch entsprechende Rotfärbung erkennen lasse.

Wir stellten jedoch fest, daß diese Färbung nur bei wenigen Trithiokohlensäure-di-estern auftritt. Aus Tab. 4 wird ersichtlich, daß dieses Reagenz keine allgemeine Geltung besitzt.

3.2. Die sicherste Methode für die Charakterisierung der Trithiokohlensäure-di-ester ist die Herstellung von Molekülverbindungen mit HgCl_2 . Charakteristisch sind allerdings nur die Verbindungen mit 3 HgCl_2 /Mol, die von allen Trithiokohlensäure-di-estern ohne Doppelbindung im Ring gebildet werden. Sie zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln aus.

Während die ähnlich strukturierten Trithione mit HgCl_2 Molekülverbindungen mit 1 HgCl_2 /Mol bilden, wurde nun festgestellt, daß die Molekülverbindungen von Trithiokohlensäure-di-estern folgende Formel besitzen: $\text{CS}(\text{SR})_2 \cdot 3 \text{HgCl}_2$ bzw.



Die HgCl_2 -Molekülverbindungen wurden durch einfache Fällung erhalten. Die Molekülverbindungen des Phenyl-trithions¹⁶⁾ und des

¹⁵⁾ I. W. GROTE, J. Biol. Chem. **93**, 25 (1931).

¹⁶⁾ B. BÖTTCHER u. F. BAUER, Liebigs Ann. Chem. **568**, 230 (1950).

3-Phenyl-2,5-dithiacyclopententhions-(1) besitzen außer der gleichen Summenformel auch die gleiche Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und haben, im Gegensatz zu den Molekülverbindungen der Trithiokohlensäureester ohne Doppelbindung im Hetero-Ring, einen bestimmten Schmelzpunkt. Durch Behandeln mit KJ werden die Molekülverbindungen mit 1 HgCl₂/Mol wieder in die Trithiokohlensäure-di-ester zurückverwandelt, während das bei Molekülverbindungen mit 3 HgCl₂/Mol nicht gelang.

4. Biologische Eigenschaften der Trithiokohlensäure-di-ester

Die Verwendung von Trithiokohlensäure-Derivaten in der Bekämpfung von Schädlingen geht auf das Jahr 1874 zurück, als DUMAS die Anwendung von K₂CS₃ gegen Pilzerkrankungen der Weintrauben vorschlug. Später wurden die fungiziden Eigenschaften von äthyl-trithiokohlensaurem Kalium entdeckt¹⁷⁾. Dimethyl-, Diäthyltrithiocarbonat und 2,5-Dithiacyclopentanthion-(1) zeichnen sich durch starke insektizide Wirkung aus¹⁸⁾. Die Anwendung einiger phosphorhaltiger Trithiokohlensäure-Derivate als Pesticide wurde empfohlen¹⁹⁾. Ferner sollten Bis(-alkansulfenyl)-trithiocarbonate CS(S-S-R)₂, hergestellt durch die Umsetzung von Na₂CS₃ mit Alkansulfenyl-halogeniden, sich als Nematocide bewährt haben²⁰⁾. Trithiokohlensäure-ester werden auch als Pesticide vorgeschlagen²¹⁾. Phillips Petroleum Co. stellt Trithiocarbonate zum Entblättern der Baumwoll-Kulturen her²²⁾.

In den orientierenden Versuchen wurde festgestellt, daß 2,5-Dithiacyclopentanthion-(1) ein starkes Insektizid ist. Dann nimmt die Aktivität der cyclischen Trithiokohlensäure-ester mit zunehmender Ringgröße ab. So besitzt 2,10-Dithiacyclodecanthion-(1), $S = C \begin{array}{c} \diagup S \\ \diagdown S \end{array} (CH_2)_7$,

nur 47% der Wirksamkeit von D.D.T., während 2,13-Dithiacyclotridecanthion-(1) völlig unwirksam ist. Es stellte sich ferner heraus, daß die durch Umsetzung von Thiophosgen mit Thiophenol bzw. chlorierten Thiophenolen erhaltenen Diphenyl-trithiocarbonate stark insektizid wirken. (Tab. 7).

17) B. HOLMBER, J. prakt. Chem. [2] **73**, 216 (1906).

18) N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschapij, Engl. Pat. 496290 (1938).

19) I. G. Farbenindustrie D.R.P. 735092 (1943); Chem. Zbl. **1943**, II, 690.

20) Phillips Petroleum Co. U.S. Pat. 2634291 (1953).

21) O. SEIPOLD, H.-J. RENNER, D.P.(DDR) 11045 (1956); Stauffer Chem. Co., N.Y., U.S. Pat. 2731787 (1956); C. A. **1959**, 6519c.

22) Phillips Petroleum Co. U.S. Pat. 2607673 (1952); C. A. **47**, 7728c (1953).

Unter den Estern, die auf ihre fungiziden Eigenschaften untersucht wurden, weist derjenige Ester, erhalten durch die Umsetzung von Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure mit Äthylenchlorhydrin, eine günstige fungizide Wirkung auf. Die Autoren möchten an dieser Stelle Dipl.-Biologin JUTTA KRIHNING von der F.- und E.-Stelle des VEB Elektrochemischen Kombinats Bitterfeld für die Durchführung der biologischen Teste ihren Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche

1.1. Umsetzung von K_2CS_3 mit Halogeniden (Tab. 1)

Kaliumtrithiocarbonat wurde durch die Umsetzung von KSH in absolutem Äthanol mit Schwefelkohlenstoff gewonnen. Versuche, das teure Äthanol durch Methanol zu ersetzen, erwiesen sich als unrentabel, da die Ausbeuten sich verschlechterten und größere Mengen Äther, zum Fällen des K_2CS_3 aus der methanolischen Lösung erforderlich waren.

1.11. Mit n-Propyl-bromid

50 g K_2CS_3 wurden in 300 cm³ Äthanol suspendiert und das Gemisch zum Sieden erhitzt. Dann erfolgte die Zugabe von 66 g n-Propyl-bromid. Nach 30 Minuten war das K_2CS_3 restlos umgesetzt, was daran erkannt wurde, daß eine Probe des Gemisches nach Verdünnen mit Wasser keinen gelben Niederschlag mit Zinkacetat-Lösung gab. Das Reaktionsgemisch wurde heiß abgesaugt, aus dem Filtrat das Äthanol abdestilliert und anschließend der Rückstand der Vakuum-Destillation unterworfen.

1.12. Mit chloressigsäurem Äthyl

Die Reaktionsdauer betrug 5 Minuten. Das ölige Produkt wurde bei 0,3 mm fraktioniert. Bei 98–99° ging $S(CH_2COOC_2H_5)_2$ über (Ausbeute 30% d. Th.). Der Rückstand, bestehend aus dem Trithiocarbonat, erstarrte zu einem Kristallbrei, der aus Äthanol umkristallisiert wurde.

Schmp.: 47°. Ausbeute 52,5% d. Th.

1.121. Verseifung des Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure-diäthylesters:

20 g Ester wurden mit 120 g 20proz. H_2SO_4 6 Stunden am Rückfluß im schwachen Sieden gehalten. Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-di-carbonsäure schied sich zum Teil während der Reaktion, zum Teil beim Erkalten ab. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmolz das Produkt bei 174°. Bei Verwendung von 10proz. H_2SO_4 , war nach 10 Stunden nur ein Teil des Esters verseift.

1.13. Mit Äthylenchlorhydrin

50 g K_2CS_3 wurden in 300 cm³ sied. Äthanol suspendiert und unter Rühren 46 g Äthylenchlorhydrin zugefügt. Nach 10stündigem Kochen am Rückfluß wurde das Filtrat auf dem Wasserbade destilliert. Der Rückstand (27 g) wurde im Vakuum fraktioniert. Bei 95–105°/0,01 mm gingen 14 g eines öligen Produktes über, aus dem sich beim Abkühlen mit einer Kälte-Mischung 6 g 2,5-Dithiacyclopentanthion-(1) vom Schmp. 33–34° abschieden.

In einem zweiten Ansatz wurde das Rohprodukt mit 200 cm³ Wasser geschüttelt, wobei das gelbe 2,5-Dithiacyclopentanthion-(1) ungelöst blieb. Die wäßrige Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft. Es blieben 17 g reines Thiodiglykol zurück.

C₄H₁₀O₂S (122,2) ber.: S 26,24
gef.: S 26,59.

1.131. Überführung des Thiodiglykols in das Dibenzoyl-Derivat:

1 g Thiodiglykol wurde in 20 cm³ Wasser gelöst, 1,15 g Benzoylchlorid zugegeben und das Gemisch unter Schütteln mit einer Lösung von 1 g NaOH in 30 cm³ Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit erstarrte das Öl zu einem Kristallbrei. Nach dem Umkristallisieren aus 80proz. Äthanol schmolz das Produkt bei 65°.

1.14. Mit 1,2-Bromaminoäthan-hydrobromid

Die Umsetzung wurde in Äthanol durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 3–4 Stunden. Die durch Umkristallisieren aus Wasser erhaltenen farblosen Nadeln des Thiothiazolidons schmolzen bei 105°.

Ausbeute 45% d. Th. (ber. auf Halogenid).

1.141. Umsetzung zum 3-Benzoyl-thio-thiazolidon-(2)

10 g Thio-thiazolidon-(2) wurden in 250 cm³ abs. Benzol gelöst und mit einer Lösung von 14,5 g Benzoylchlorid in 75 cm³ wasserfreiem Pyridin versetzt. Zunächst wurde das Gemisch eine halbe Stunde geschüttelt und nach 24stündigem Stehen im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol betrug die Ausbeute 11,8 g. Grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 110°.

C₁₀H₉NOS₂ (223,3) ber.: C 53,77; H 4,06; N 6,27; S 28,71
gef.: C 53,84; H 4,58; N 6,36; S 28,42.

1.142. Umsetzung zum 3-p-Nitrobenzoyl-thio-thiazolidon-(2)

Nach demselben vorher beschriebenen Verfahren wurden aus 10 g Thio-thiazolidon-(2) und 21 g p-Nitrobenzoylchlorid 12,4 g Produkt vom Schmp. 162° erhalten.

1.15. Mit Chloracetonitril

Die stark exotherme Reaktion war bereits nach 5 Minuten beendet. Das aus Wasser umkristallisierte Diacetonitril-sulfid schmolz bei 45°. Ausbeute 94% d. Th.

C₄H₄N₂S (112,2) ber.: S 28,59;
gef.: S 28,59.

1.16. Mit Benzyl-chlorid

Nach 38 Minuten Kochen war die Reaktion beendet. Die Lösung wurde von ausgetrennten KCl befreit und das Äthanol abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten und wurde durch Abscheiden aus Äthanol mit CO₂-Methanol Kältemischung gereinigt.

1.17. Mit Benzal-chlorid

Bei einstündiger Reaktionsdauer in sied. Äthanol war das K₂CS₃ umgesetzt. Nach Abdestillieren des Äthanol blieb ein dunkles Öl zurück, das bei der Vakuum-Destillation

als erste Fraktion nicht umgesetztes Benzalchlorid lieferte. Als höhere Fraktion ging dann ein Öl über, das beim Erkalten auskristallisierte. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmolz die Substanz bei 124° und wurde als Stilben charakterisiert. Der Rückstand bestand aus einem Gemisch von Thiobenzaldehyd und einem Harz. Aus diesem Gemisch wurde Thiobenzaldehyd durch Extraktion mit siedendem Äthanol herausgelöst und aus Eisessig umkristallisiert. Das schwefelhaltige Harz löste sich leicht in Benzol.

1.18. Mit Benzotrichlorid

Die Reaktion verlief etwas schneller als beim Benzalchlorid und benötigte 40 Minuten. Aus der Lösung schied sich während der Umsetzung neben KCl, K_2S und Schwefel noch ein zähes Harz ab. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Benzotrichlorid durch Vakuumdestillation zurückgewonnen.

Im Kühler setzte sich eine feste Substanz ab, die als isomeres Gemisch des α , β -Dichlorstilbens identifiziert werden konnte. Es blieb eine schmierige Masse zurück, die sich durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln zerlegen ließ. Durch Umkristallisieren aus Benzol wurden weiße Kristalle vom Schmp. 184° erhalten, die durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in das Sulfon umgewandelt werden konnten. Das Produkt erwies sich als Tetraphenylthiophen.

1.19. Mit 1,4-Dichlorbutan

Das rohe 2,7-Dithiacycloheptan-thion-(1) stellte ein unbeständiges Öl dar. Versuche zur Reinigung durch Chromatographie an Al_2O_3 (nach BROCKMANN) verliefen erfolglos.

Beim Versuch, das Öl im Hochvakuum zu destillieren, ging Tetrahydrofuran über unter Absinken des Vakuums. Der Ester wurde als Molekülverbindung mit $HgCl_2$ charakterisiert.

1.20. Mit o-Chlornitrobenzol

15,7 g (0,1 Mol) o-Chlornitrobenzol und 12 g (0,05 Mol) K_2CS_3 wurden in 100 cm^3 Äthanol gelöst und 15 Minuten am Rückfluß gekocht, dann wurde in 500 cm^3 Wasser gegossen. Der abgeschiedene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert.

1.3. Umsetzung von $BaCS_3$ mit Halogeniden (Tab. 1)

1.31. Herstellung von $BaCS_3$

160 g Bariumhydroxyd wurden in 500 cm^3 warmen Wasser gelöst. Die abgekühlte Lösung wurde halbiert, die eine Hälfte mit H_2S gesättigt und danach wurden beide Hälften wieder vereinigt. Nach Zugabe von 40 g Schwefelkohlenstoff wurde das Gemisch unter Stickstoff eine Stunde gerührt. Das ausgeschiedene gelbe Bariumtrithiocarbonat wurde abgesaugt, mit Wasser, 50proz. Äthanol, reinem Äthanol und anschließend mit Äther gewaschen und im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet.

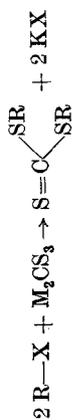
1.32. Herstellung von Trithiokohlensäureester

Erfolgte durch Kochen des Halogenides mit überschüssigem $BaCS_3$ in Äthanol auf dem Wasserbad innerhalb 2—5 Stunden. Danach wurde das Äthanol abdestilliert und der Rückstand mit Äther bzw. Benzol extrahiert. Aus dem Extrakt ließ sich der Ester durch Destillation und Umkristallisation isolieren und reinigen.

1.321. Herstellung von Dimethyltrithiocarbonat-1,1'-di-carbonsäure

In eine Lösung von chloressigsäurem Kalium (hergestellt aus 50 g techn. Chloressigsäure und 36 g K_2CO_3 in 200 cm^3 Wasser) wurden langsam unter ständigem Rühren 60 g

Tabelle 1



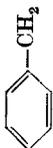
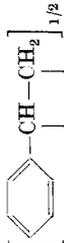
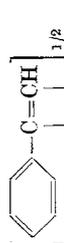
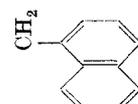
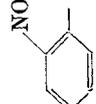
R	X	M	um- kristalli- siert aus:	Kristall- form	Schmp.	Aus- beute %	Summenformel	Mol.- Gew.	Analyse
CH ₃	(SO ₄) _{1/2}	(Ba) _{1/2}	—	gelbes Öl	Sdp. 63—65°/ 0,1 mm	—	—	—	—
n-C ₃ H ₇	Br	K	—	orangefar- benes Öl	Sdp. 98/ 0,75mm	51,8	C ₇ H ₁₄ S ₃	194,4	ber.: S 49,48 gef.: S 49,69
iso-C ₃ H ₇	Br	K	—	große pris- matische Kristalle	32	51,8	C ₇ H ₁₄ S ₃	194,4	ber.: S 49,48 gef.: S 49,27
n-C ₄ H ₉	Br	K	—	orangefar- benes Öl	Sdp. 106-108/ 0,4 mm	34,0	C ₉ H ₁₈ S ₃	222,5	ber.: S 43,24 gef.: S 42,98
CH ₃ COOH	Cl	(Ba) _{1/2}	Wasser	glänzende gelbe Kri- stalle	174	—	—	—	—
	Cl	K	Äthanol	gelblich grüne Prismen	28	81,3	C ₁₅ H ₁₄ S ₃	290,5	ber.: S 33,11 gef.: S 33,04

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R	X	M	um- kristalli- siert aus:	Kristall- form	Schmp.	Aus- beute %	Summenformel	Mol- Gew.	Analyse
$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_{1/2}$	Br	K	Äthanol	lange gelbe Prismen	78	76,0	$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_3$	150,3	ber.: C 31,96H 4,02 S 64,00 gef.: C 32,37 H 3,95 S 63,95
	Br	K	n-Butanol	gelbe Na- deln	86,5	10,0	$\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_3$	212,4	ber.: C 50,88H3,79 S 45,29 gef.: C 51,20H3,40 S 45,71
	Br	K	Eisessig	orangefar- bene Prismen	116	12,0	$\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_3$	210,4	ber.: C 51,39 H2,85 S 45,73 gef.: C 51,29 H2,71 S 45,48
	Cl	$(\text{Ba})_{1/2}$	Benzol+ Petrol- äther	dunkelgelbe Prismen	110	—	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{S}_3$	390,3	ber.: C 71,47 H4,65 gef.: C 72,54 H4,33
	Cl	K	Aceton	gelbe Kri- stalle	196	25	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$	352,4	ber.: N 7,94 gef.: N 8,69

BaCS₃ eingetragen. Nach 10stündigem Rühren wurde das Gemisch vom BaCl₂ abfiltriert, das Filtrat stark angesäuert und im Kühlschrank aufbewahrt. Nach einigen Tagen Stehen schied sich die Säure kristallin ab, wurde abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 72% d. Th.

1.4. Umsetzung von Thiophenolen mit Thiophosgen

1.41. Herstellung der Thiophenole

1.411. Nach dem HERZschen Verfahren²³⁾. Das Hydrochlorid des aromatischen Amins mit S₂Cl₂ am Rückfluß kochen und anschließende Hydrolyse des entstandenen Thiazthionium-chlorids mit Laugen.

1.412. Durch die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe und anschließende Reduktion der entstandenen Sulfochloride mit Zink und Salzsäure.

1.42. Darstellung der Trithiokohlensäure-di-ester

1 Mol des betreffenden Thiophenols wurde in möglichst verdünnter Natronlauge gelöst, die Thiophenolatlösung filtriert — um unlösliche Disulfidflocken zu beseitigen — und nun wurde tropfenweise unter energischem Schütteln oder starkem Rühren mit 0,5 Mol Thiophosgen versetzt. Die rote Farbe des Thiophosgens verschwand augenblicklich und der Trithiokohlensäure-di-ester flockte als leuchtend gelbes Produkt aus. In einigen Fällen fiel der Di-ester zuerst ölig an. Durch längeres Schütteln in der Eiskälte oder schneller durch Behandlung mit wenig Methanol, konnte man das Produkt zum Erstarren bringen. Die rohen Di-ester, die ausnahmslos in Methanol unlöslich sind, weisen mehr oder weniger Verunreinigungen an oxydativ entstandenem Disulfid auf. Dieses konnte jedoch durch Umkristallisation aus Alkohol oder Benzol/Methanol leicht entfernt werden.

Die rohen Umsetzungsprodukte von Thiophosgen mit 4-Chlor- α -thionaphthol bzw. 4-Brom- α -thionaphthol wurden zweckmäßig erst mehrmals mit Methanol oder Alkohol ausgekocht, wobei das Disulfid weitgehend herausgelöst wurde, und der Rückstand anschließend aus Benzol/Methanol umkristallisiert.

Bei der Verwendung von α -Thionaphthol war das sich mit Lauge bildende Thiophenolat in Alkalien unlöslich. Es wurde in Suspension gearbeitet. Hierbei war die Ausbeute jedoch bedeutend geringer. Man erhielt ein halbfestes Produkt, das auch beim Behandeln mit Methanol nicht völlig erstarrt. Nach dem Umfällen aus Alkohol wurde ein rotes Öl gewonnen, welches erst nach längerem Stehen teilweise kristallisierte.

1.5. Synthese des 2,5-Dithiacyclopentanthions-(1)

1.51. Herstellung von 2,5-Dithiacyclopentanon-(1)

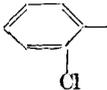
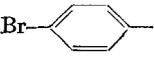
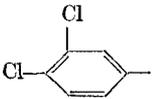
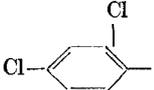
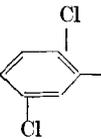
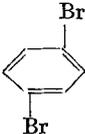
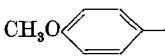
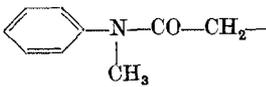
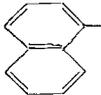
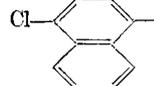
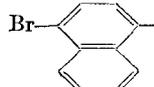
30 g Äthylrhodanid wurden mit 120 cm³ 25proz. H₂SO₄ 15 Stunden am Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende feste Masse wurde durch Abscheiden aus n-butanolischer Lösung bei -30° bis -40° gereinigt. Schmp. 34°, Ausbeute betrug 13 g.

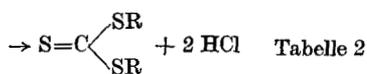
1.52. Schwefelung des 2,5-Dithiacyclopentanons-(1)

10 g des 2,5-Dithiacyclopentanons-(1) wurden in 150 cm³ Xylol gelöst und nach Zugabe von 15 g pulverisiertem P₂S₅ fünf Stunden am Rückfluß gekocht und das Gemisch

²³⁾ W. K. WARBURTON, Chem. Rev. 57, 1011–1020 (1957); R. HERZ, D.R.P. 367, 346 (1914).

Tabelle 2. $2 R-SH + S=C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$

R	chem. Bezeichnung	umkristallisiert aus:	Kristallform
	Trithiokohlensäure-di-o-chlorphenylester	Aceton + Methanol	dunkelorange-farbene Prismen
	Trithiokohlensäure-di-p-bromphenylester	wenig Benzol	orange gelbe große Spieße und Prismen
	Trithiokohlensäure-di-3,4-dichlorphenylester	Äthanol	leuchtend gelbe prismatische Nadeln
	Trithiokohlensäure-di-2,4-dichlorphenylester	Benzol + Methanol	orange gelbe kleine Rauten und Prismen
	Trithiokohlensäure-di-2,5-dichlorphenylester	Äthanol	leuchtend gelbe kleine Nadeln
	Trithiokohlensäure-di-2,5-dibromphenylester	wenig Benzol	kleine gelbe prismatische Nadeln
	Trithiokohlensäure-di-p-methoxyphenylester	Äthanol	goldgelbe, prismatische Platten
	Trithiokohlensäure-di-(N-methyl, N-phenyl-carbaminy-methyl)-ester	Methanol	orangefarbene Prismen
	Trithiokohlensäure-di-alpha-naphthylester	Benzol + Methanol	orange gelbe, keilförmige Kristalle
	Trithiokohlensäure-di-4-chlor-alpha-naphthylester	Benzol + Methanol	leuchtend gelbe rechteckige Blättchen
	Trithiokohlensäure-di-4-brom-alpha-naphthylester	Benzol + Methanol	orangefarbene Kristalle



Schmelzpunkt	Ausbeute %	Summenformel	Mol- Gew.	Analyse
76—78°	85	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}_3$	331,3	ber.: C 47,14 H 2,44 gef.: C 48,76 H 2,01
156,5—157,5°	93,2	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2\text{S}_3$	420,1	ber.: C 37,15 H 1,91 gef.: C 37,61 H 1,81
108—109°	74,9	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{S}_3$	400,1	ber.: C 39,01 H 1,51 gef.: C 39,29 H 1,60
141,5—142,5°	68,8	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{S}_3$	400,1	ber.: C 39,01 H 1,51 gef.: C 38,68 H 1,60
123—124°	77,6	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{S}_3$	400,1	ber.: C 39,01 H 1,51 gef.: C 38,29 H 1,42
erweicht: 148—150° schmilzt: 156,5—157,5°	95,2	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Br}_4\text{S}_3$	577,9	ber.: C 27,01 H 1,03 gef.: C 27,55 H 0,927
114—115°	89,1	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_3$	322,3	ber.: C 55,87 H 4,37 gef.: C 56,49 H 4,31
136—138°	—	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$	404,6	ber.: C 56,40 H 4,99 gef.: C 57,98 H 4,97
166,5—167,5°	10,0	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{S}_3$	362,4	ber.: C 69,57 H 3,89 gef.: C 69,43 H 3,62
156,5°	74,6	$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S}_3$	431,3	ber.: C 58,46 H 2,82 gef.: C 58,48 H 2,87
146—147°	60,0	$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{S}_3$	520,2	ber.: C 48,47 H 2,32 gef.: C 48,13 H 2,34

noch heiß filtriert. Der Rückstand wurde mit 100 cm³ heißem Xylol extrahiert, die Xylol-Lösungen vereinigt und nochmals zwei Stunden mit 10 g P₂S₅ gekocht. Nach dem Filtrieren erfolgte das Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum.

Der Rückstand wurde in Äthanol gelöst, filtriert und die Lösung eingengt. Durch Abkühlung auf -20 bis -30° und anschließendes Absaugen konnten Kristalle erhalten werden, die sich mit authentischem 2,5-Dithiacyclopentanthion-(1) identisch zeigten. Ausbeute: 4,6 g.

C₃H₄S₃ (136,3) ber.: S 70,59;
gef.: S 70,29.

2.1. Eigenschaften der Trithiokohlensäure-di-ester

2.11. Halogenierung

2.111. Chlorierung des Dibenzyl-trithiocarbonats

In 50 g Ester wurde bei -10 bis -20° Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 48 g betrug. Das entstandene Reaktionsgemisch roch stark nach HCl und Schwefelchloriden. Daher wurde zunächst auf dem Wasserbade Stickstoff eingeleitet, wobei sich in der vorgeschalteten Kühlfalle 4,2 g Thiophosgen ansammelten. Dann erfolgte die Destillation auf dem Ölbad bis 160° mit anschließender Vakuumdestillation. Sämtliche dabei erhaltenen Fraktionen wurden nochmals über eine kleine RASCHIG-Kolonnen unter Normaldruck rektifiziert:

1. 72—76°	4,2 g	Thiophosgen
2. 137—140°	21,7 g	Schwefelchlorür
3. 145—170°	16,0 g	schwer trennbares Gemisch
4. 185—205°	48,2 g	Gemisch von Benzyl- und Benzalchlorid (36,8% Cl).

2.112. Jodierung von Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure

2,3 g (0,01 Mol) Säure wurden in 50 cm³ abs. Äther gelöst und mit einer Lösung von 7,6 g (0,06 Atom) Jod in 50 cm³ abs. Äther versetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers bei Zimmertemperatur, wurde der Rückstand wiederholt mit einer konz. Lösung von Na₂S₂O₃ kräftig ausgeschüttelt, anschließend mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen. Geruchlose, glitzernde, schwarze Schuppen, die bei 170° (Zers.) schmolzen.

C₅H₆O₄S₃ · 3 J₂ (982,5) ber.: J 76,96;
gef.: J 77,90.

2.2. Oxydation der Trithiokohlensäure-di-ester

2.21. Überführung von 2,5-Dithiacyclopentanthion-(1) in das Keton

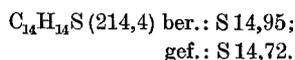
5 g Ester wurden in 150 cm³ Aceton gelöst und so lange pulverisiertes KMnO₄ unter Schütteln zugegeben, bis eine filtrierte Probe schwach rötlich gefärbt war. Nach Absaugen vom ausgeschiedenen MnO₂ und K₂SO₄ wurde das Filtrat abdestilliert und der Rückstand aus n-Butanol umkristallisiert.

Ausbeute an 2,5-Dithiacyclopentanon-(1) vom Schmp. 34° betrug 3,2 g (72,7% d. Th.).

2.22. Oxydation des Dibenzyl-trithiocarbonats

Wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Das nach der Abdestillation des Acetons zurückbleibende feste Produkt wurde mit Äther extrahiert, der ätherische Extrakt fil-

triert und das Lösungsmittel verdunstet. Die Ausbeute an Dibenzylsulfid vom Schmp. 44,5° betrug 3,2 g.

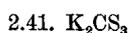


2.3. Kondensation mit Phenylhydrazin (Tab. 3)

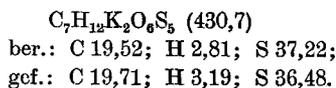
z. B. Umsetzung von Dibenzyl-trithiocarbonat zum Phenylhydrazon

5 g Dibenzylester wurden in 75 cm³ Äthanol gelöst und 2 g Phenylhydrazin zugesetzt. Nach 24stündigem Kochen am Rückfluß fiel das Phenylhydrazon kristallin aus und wurde aus CCl₄ umkristallisiert.

2.4. Anlagerung von Propan-sulton



3 g K_2CS_3 wurden in 100 cm³ Methanol gelöst und dann unter Schütteln mit einer Lösung von 4 g Propan-sulton in 20 cm³ Methanol versetzt. Die Reaktion erfolgte sofort unter Bildung eines Niederschlages, der nach zweistündigem Stehen abgesaugt wurde. Die Ausbeute betrug 3,2 g. Das entstandene 1,1'-Dipropyl-trithiocarbonat-3,3'-disulfonsaure Kalium wurde aus 90proz. Äthanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle.



2.42. 3-Phenyl-2,5-dithiacyclopententhion-(1)

3 g Ester wurden zusammen mit 1,8 g Propan-sulton innig verrieben und das Gemisch

Tabelle 3



R	Reaktionsdauer in Stunden	Umkristallisiert aus	Kristallform	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
	24	CCl ₄	farblose Kristalle	164	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ S ₂	364,6	ber.: S 17,59 gef.: S 17,47
(CH ₂ CH ₂) _{1/2}	24	Benzol	farblose Kristalle	91	—	—	—
(CH ₂ CH ₂ CH ₂) _{1/2}	24	Benzol	farblose Kristalle	36	—	—	—
	3	Benzol	farblose Kristalle	134	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ S ₂	286,5	ber.: S 22,38 gef.: S 22,14
	24	CCl ₄	weiße Kristalle	113	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ S ₂	284,4	ber.: S 22,55 gef.: S 22,43

drei Stunden auf 130° unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene intensiv rot violette Produkt verwandelte sich beim Zerreiben mit wenig Methanol in ein amorphes violett gefärbtes Pulver vom Schmp. 111°. Die Ausbeute betrug 2,3 g.

$C_{12}H_{12}O_3S_4$ (332,5) ber.: C 43,35; H 3,64; S 38,57;
gef.: C 43,45; H 3,45; S 39,02.

2.43. Thiothiazolidon-(2)

4 g Thio-thiazolidon-(2) und 5 g Propan-sulton wurden in 80 cm³ Methanol gelöst und die Lösung sechs Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausbeute: 7,2 g. Nach dem Umkristallisieren aus 80proz. Äthanol schmolz das Produkt bei 223°. Weiße Kristalle, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Methanol und Äthanol, unlöslich in Äther.

$C_6H_{11}NO_3S_2$ (241,4) ber.: C 29,85; H 4,59; N 5,81; S 39,85;
gef.: C 30,05; H 5,06; N 5,33; S 39,78.

3.1. Charakterisierung der Trithiokohlensäure-di-ester

3.11. Farbreaktionen (siehe Tab. 4)

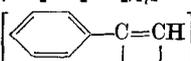
3.12. HgCl₂-Molekülverbindungen (s. Tab. 5)

z. B. Mit Di-iso-propyl-trithiocarbonat.

2 g Ester wurden in 50 cm³ Benzol gelöst und mit 8 g HgCl₂ in 100 cm³ Methanol versetzt. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, wurde die Molekülverbindung abgesaugt und zwecks Reinigung zunächst mit heißem Wasser, dann mit siedendem Äthanol extrahiert und getrocknet. Ausbeute quantitativ.

Tabelle 4

Farbreaktionen von GROTES Reagenz mit $S=C \begin{matrix} \diagup SR \\ \diagdown SR \end{matrix}$

R	Färbung	R	Färbung
CH ₃	—	CH ₂ -COOH	rot
C ₂ H ₅	—		—
n-C ₃ H ₇	—	(CH ₂ CH ₂) _{1/2}	rot
iso-C ₃ H ₇	—	(CH ₂ CH ₂ CH ₂) _{1/2}	rot
n-C ₄ H ₉	—		—
iso-C ₄ H ₉	—		

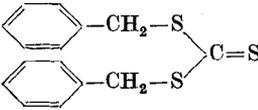
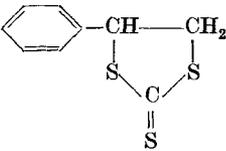
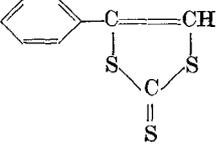
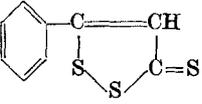
4.1. Biologische Eigenschaften (s. Tab. 6 und 7)

4.11. Insektizide Wirkung

4.111. Taufliiegen-Test: Angaben der Wirkung in Wertzahlen, bezogen auf die insektiziden Eigenschaften einer 5proz. Verreibung von DDT mit Schiefermehl 3 100 in Bestäubungsversuchen. Der Versuch erstreckt sich über einen Zeitraum von insgesamt 2 Stunden.

4.112. (Reismehlkäferlarven-Test:) Das Präparat wurde in der Konzentration 0,2% mit Reismehl innig verrührt und die eingesetzten Larven 10 Tage nach dem Absetzen exakt bonitiert.

Tabelle 5
Molekülverbindungen mit HgCl₂

Diester	Mol.HgCl ₂ / Mol. Ester	Eigenschaften	Schmp.	Analyse
$\begin{array}{l} \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{-S} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{-S} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=S}$	3	schwachgelbliches amorphes Pulver	verkohlt	ber.: S 9,53 gef.: S 9,51
$\begin{array}{l} \text{n-C}_4\text{H}_9\text{-S} \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{-S} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=S}$	3	schwachgelbliches amorphes Pulver	verkohlt	ber.: S 9,27 gef.: S 9,35
	3	schwachgelbliches amorphes Pulver	verkohlt	ber.: S 8,70 gef.: S 8,76
$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-S} \\ \text{CH}_2\text{-S} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=S}$	3	schwachgelbliches amorphes Pulver	verkohlt	ber.: S10,11 gef.: S10,39
$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S} \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=S}$	3	schwachgelbliches amorphes Pulver	verkohlt	ber.: S 9,97 gef.: S 9,86
$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S} \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=S}$	3	schwachgelbliches amorphes Pulver	verkohlt	ber.: S 9,83 gef.: S 9,65
	3	schwachgelbliches amorphes Pulver	verkohlt	ber.: S 9,36 gef.: S 8,72
	1	gelblich grüne Kristalle	228	ber.: S19,96 gef.: S19,51
	1	Kristalle	220	ber.: S19,96 gef.: S19,91

4.12. Fungizide Wirkung

4.121. Luftkeimtest

Agarhaltige Nährböden (2% Agar + 1% Rohrzucker + 0,1% Ammoniumnitrat + Leitungswasser) in etwa zu $\frac{1}{3}$ gefüllten, sterilisierten Petrischalen (Durchschnitt = 9 cm) werden mit je 1 cm³ einer Lösung bzw. einer wäßrigen Suspension von einer Konzen-

Tabelle 6

Biologische Eigenschaften der Trithiokohlensäure-di-ester

Präparat	Wertzahl d. insekticiden Wirkung im Vergleich zu 5% DDT. (gegen Taufliegen)	Fungicide Wirkung im				
		Luftkeimtest		Sporenkeimtest		
		0,5%	1%	A.	B.	P.
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$	0	74	81	—	—	—
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OC}_{12}\text{H}_{25} \\ \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OC}_{12}\text{H}_{25} \end{cases}$		0	0	—	—	+
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OC}_{16}\text{H}_{33} \\ \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OC}_{16}\text{H}_{33} \end{cases}$	0	0	0			
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OC}_{18}\text{H}_{37} \\ \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OC}_{18}\text{H}_{37} \end{cases}$		0	0	—	—	—
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \end{cases}$		33	52	—	—	—
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 \\ \text{SCH}_2\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 \end{cases} \text{O}$		0	78			
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{COOH} \\ \text{SCH}_2\text{COOH} \end{cases} \cdot \left[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \right]_2$	0	54	73	—	—	—
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{COOH} \\ \text{SCH}_2\text{COOH} \end{cases} \cdot \left[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{S}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \right]_2$		80	51			
$2 \text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{COOH} \\ \text{SCH}_2\text{COOH} \end{cases} \cdot \begin{matrix} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{S}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{S}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{NH} \end{matrix}$	0	4	40	=	+	+
$\text{S} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases} \cdot \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{S}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \right]_2$		58	54			

Tabelle 6 (Fortsetzung)

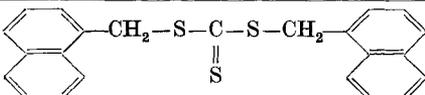
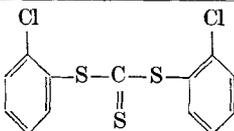
Präparat	Wertzahl d. insekticiden Wirkung im Vergleich zu 5% DDT. (gegen Taufiegen)	Fungicide Wirkung im				
		Luftkeimtest		Sporenkeimtest		
		0,5%	1%	A.	B.	P.
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{COOH} \\ \text{CSH}_2\text{COOH} \end{cases} \cdot (\text{CH}_2)_5 \begin{cases} \text{CH}_2-\text{S}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{NH} \\ \text{NH} \\ \parallel \\ \text{S}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{cases}$	0	48	75	—	=	—
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{COOH} \\ \text{SCH}_2\text{COOH} \end{cases} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \begin{cases} \text{S}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{NH} \\ \text{NH} \\ \parallel \\ \text{S}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{cases}$		8	27			
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SC}_{16}\text{H}_{33} \\ \text{SC}_{16}\text{H}_{33} \end{cases}$		0	30	—	—	—
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SC}_{18}\text{H}_{37} \\ \text{SC}_{18}\text{H}_{37} \end{cases}$		0		—	—	=
$\text{S}=\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{matrix} (\text{CH}_2)_7$	47	0	0			
$\text{S}=\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{matrix} (\text{CH}_2)_{10}$	0	0	0			
	2	0	0			
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	210	13	51			
	0					

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Präparat	Wertzahl d. insekticiden Wirkung im Vergleich zu 5% DDT. (gegen Taefliegen)	Fungicide Wirkung im				
		Luftkeimtest		Sporenkeimtest		
		0,5%	1%	A.	B.	P.
	146	19	46	—	—	—
	71	70	80	—	—	—
	0					
	0					
	0					
	59	46	46			
	22	13	37			
	0					

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Präparat	Wertzahl d. insekticiden Wirkung im Vergleich zu 5% DDT. (gegen Taufiegen)	Fungicide Wirkung im				
		Luftkeimtest		Sporenkeimtest		
		0,5%	1%	A.	B.	P.
<chem>C6H5-N-N-S-C(=S)-S-C(=S)-S-C(=S)-S-C(=S)-N-N-C6H5</chem>	0	0	2			
<chem>Cl-C6H4-N-N-S-C(=S)-S-C(=S)-S-C(=S)-S-C(=S)-N-N-C6H4-Cl</chem>	22	42	67			
<chem>Cl-C6H3(S-N)-S-Cl</chem>	0	37	47	—	=	—
<chem>Cl-C6H3(S-N)-S-OH</chem>	0			—	=	+

tration von 0,5 und 1,0% des zu prüfenden Präparates auf der Oberfläche gleichmäßig benetzt. Zwecks Verdampfung des Lösungsmittels und Infektion mit Luftkeimen (Bakterien und Pilzsporen) bleiben die Schalen 24 Stunden lang offen stehen. Anschließend werden sie mit Deckel versehen und bei etwa 22 °C aufbewahrt. Jeweils nach 5 und 10 Tagen erfolgt eine Auszählung der auf dem Nährboden zur Entwicklung gekommenen Pilz- und Bakterienkolonien. Außerdem enthält jeder in zwei Vergleichsserien angelegte Versuch unbehandelte sowie mit Lösungsmittel allein behandelte Schalen. Als Lösungsmittel dient Wasser oder bei wasserunlöslichen Präparaten Aceton bzw. Methylenchlorid. Darin unlösliche Verbindungen werden in Form einer wäßrigen Suspension geprüft. Zur Bewertung der fungiziden Wirkung eines Präparates werden die nach Ablauf von 10 Tagen ermittelten Versuchsunterlagen in Wertzahlen (0 = ohne Wirkung = zahlreiche Pilzkolonien; 100 = volle Wirkung = keine Entwicklung von Pilz- oder Bakterienkolonien) in Anlehnung an die ABBOTTSCHE Formel²⁴⁾ wie folgt umgerechnet:

$$W = \frac{C-T}{C} \cdot 100,$$

worin C = Anzahl der mit bloßem Auge sichtbaren Pilzkolonien auf der unbehandelten Agarschale,

und T = Anzahl der Pilzkolonien auf der mit Präparat behandelten Agarschale bedeuten.

²⁴⁾ W. S. ABBOTT, J. Econ. Entomol. 18, 265 (1925).

Tabelle 7
Reismehlkäferlarventest

Präparat	% Konz. in Mehl	% Abtötung
	0,2	67,5
	0,2	60,0
	0,2	79,2
	0,2	96,7
	0,2	63,3
	0,2	56,7

4.122. Sporenkeimungstest

Zur Bewertung der fungiziden Wirkung der Präparate wurde ein Vergleich zu Tetramethylthiuram-disulfid (TMTD) nach folgender Einstufung angeführt:

- = gleiche Wirkung,
- + stärkere Wirkung,
- schwächere Wirkung.

Getestet wurde in wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen der phytopathologisch bedeutsameren Pilze, *Alternaria tenuis* = A, *Botrytis cinerea* = B, und *Phytophthora infestans* = P.

*Halle, Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1960.