

Zur Alkylierung des Thioharnstoffs mit Phosphorsäureestern

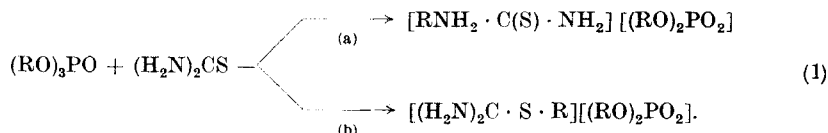
Von HERBERT TEICHMANN und GÜNTER HILGETAG

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Entgegen anderslautenden Angaben führt die Alkylierung des Thioharnstoffs mit Phosphorsäureestern ebenso wie mit anderen Alkylierungsmitteln unabhängig von der Arbeitsweise stets zu S-Alkylisothiuroniumsalzen.

In einer soeben erschienenen Arbeit¹⁾ wird über die Reaktion von Trialkylphosphaten mit Thioharnstoff berichtet. Danach sollen sich aus äquimolaren Mengen der Komponenten beim Erhitzen auf 135 bis 145° N-Alkylthiuronium-dialkylphosphate in 12- bis 40proz. Ausbeute bilden Gl. (1a).



Das ist insofern überraschend, als die Alkylierung des Thioharnstoffs mit Alkylhalogeniden²⁾, Schwefel-³⁾4), Sulfon-⁵⁾ und Thiophosphorsäureestern⁶⁾ stets am Schwefel erfolgt; analog wäre mit Phosphorsäureestern ein Reaktionsverlauf entsprechend Gl. (1b) zu erwarten.

Derselben Publikation¹⁾ zufolge geben auch Dialkylphosphite mit Thioharnstoff N-Alkylthiuroniumsalze. Als Widerlegung darf eine nahezu gleichzeitig veröffentlichte

¹⁾ J. B. PARKER u. T. D. SMITH, J. chem. Soc. (London) **1961**, 442.

²⁾ Zusammenfassung bei M. BÖGEMANN, S. PETERSEN, O.-E. SCHULTZ u. H. SÖLL in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 4. Aufl. 1955, Bd. IX, S. 900ff.

³⁾ F. ARNDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2236 (1921).

⁴⁾ J. M. SPRAGUE u. T. B. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1837 (1937).

⁵⁾ D. KLAMANN u. F. DRAHOWZAL, Mh. Chem. **83**, 463 (1952).

⁶⁾ G. HILGETAG u. H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] **8**, 90 (1959).

Kurzmitteilung⁷⁾ angesehen werden, in der die Möglichkeit einer von anderer Seite⁸⁾ angenommenen Phosphonester-Struktur für die Reaktionsprodukte ausgeschlossen und gezeigt wird, daß es sich um S-Alkylisothiuronium-alkylphosphite handelt. Erwähnt sei, daß die Reaktion von Thioharnstoff mit Phosphorsäure-diestern bereits Gegenstand von Patentschriften⁹⁾ war, die allerdings über die Natur der erhaltenen Produkte keine Angaben machen.

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die alkylierenden Eigenschaften von Thiophosphorsäureestern hatten wir früher auch die Umsetzung von Trimethylphosphat mit Thioharnstoff, allerdings unter wesentlich milderen Bedingungen (Rückflußkochen in Äthanol), beschrieben⁶⁾.

Es scheint wenig bekannt zu sein, daß innerhalb der tertiären Phosphorsäureester, ebenso wie bei den entsprechenden Thiophosphaten, hinsichtlich ihrer präparativen Eignung als Alkylierungsmittel beträchtliche graduelle Unterschiede bestehen. So können einerseits Methyl- und Benzylester weit unterhalb 100°, unter Umständen bereits bei Raumtemperatur, alkylierend gespalten werden, wobei die Reaktion auf der Stufe der Monoalkylierung halt macht⁶⁾¹⁰⁾. Dagegen sind für Alkylierungen mit Äthyl- und höheren Alkylestern erheblichen energiereichere Bedingungen erforderlich (Rückflußkochen ohne Lösungsmittel, Temperaturen gegen 200° und sogar darüber¹¹⁾¹²⁾; hierbei findet schon ein tiefgreifender Abbau des Estermoleküls statt, was sich auch in der Ausnützbarkeit aller 3 Alkylgruppen¹¹⁾ ausdrückt.

Wir hatten aus Trimethylphosphat und Thioharnstoff in Alkohol etwa 80% S-Methylisothiuronium-dimethylphosphat erhalten und eindeutig charakterisiert. Der nur um 2° niedrigere Schmelzpunkt des von PARKER und SMITH als N-Methylthiuronium-dimethylphosphat bezeichneten Produktes ließ sofort vermuten, daß beide Substanzen identisch seien. Wir haben daher zu Vergleichszwecken die Umsetzung entsprechend den Angaben der englischen Autoren bei 145° durchgeführt, wobei sich durch eine etwas abgeänderte Aufarbeitung die angegebene

⁷⁾ B. MILLER u. T. P. O'LEARY jr., Chem. and Ind. **1961**, 55.

⁸⁾ W. S. ABRAMOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **117**, 811 (1957).

⁹⁾ Ciba A.-G., Franz. Pat. 1116415 (1954) (Chem. Zbl. **1957**, 784); Dtsch. Bundes-Pat. 957301 (1954) (Chem. Zbl. **1958**, 1699).

¹⁰⁾ G. W. KENNER u. J. MATHER, J. chem. Soc. (London) **1956**, 3524; L. ZERVAS u. I. DILARIS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5354 (1955); J. G. MOFFATT u. H. G. KHORANA, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3741 (1957); P. CHABRIER u. M. SELIN, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **244**, 2730 (1957).

¹¹⁾ J. H. BILLMAN, A. RADICKE u. B. W. MUNDY, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2977 (1942).

¹²⁾ C. R. NOLLER u. G. R. DUTTON, J. Amer. chem. Soc. **55**, 424 (1933); A. D. F. TOY, J. Amer. chem. Soc. **66**, 499 (1944); D. G. THOMAS, J. H. BILLMAN u. C. E. DAVIS, J. Amer. chem. Soc. **68**, 895 (1946); G. A. ROPP, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2299 (1950); TH. I. BIEBER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4700 (1952); T. L. FLETCHER, M. E. TAYLOR u. A. W. DAHL, J. org. Chem. **20**, 1021 (1955); R. HUISGEN u. L. ZIRNGIBL, Chem. Ber. **91**, 2375 (1958).

Ausbeute von 27% mühelos auf 50% steigern ließ. Die vermutete Identität des Reaktionsproduktes mit unserem S-Methylisothiuroniumsalz konnte durch Mischschmelzpunkt, gleiches chemisches Verhalten und gleichem Kristallhabitus sichergestellt werden. Daß die Verbindung ein

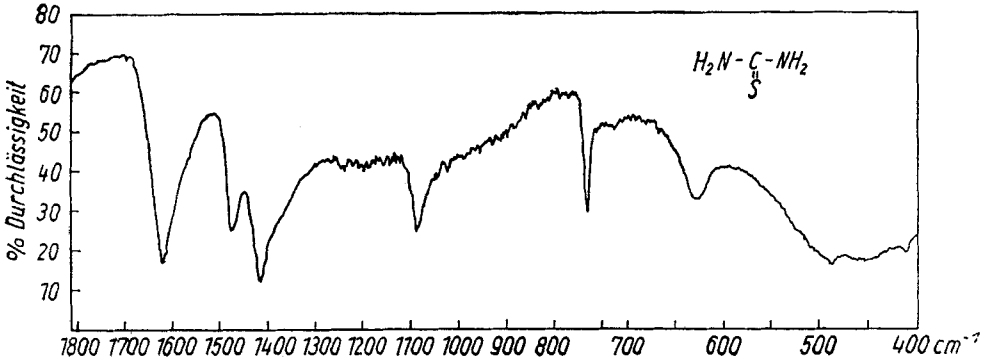


Abb. 1

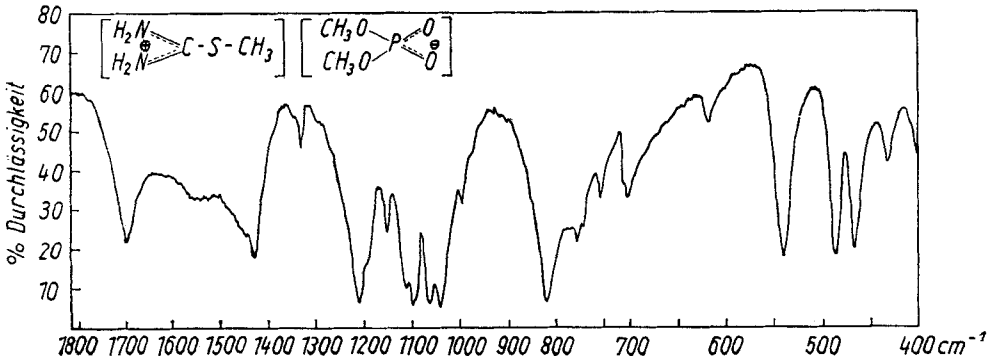


Abb. 2

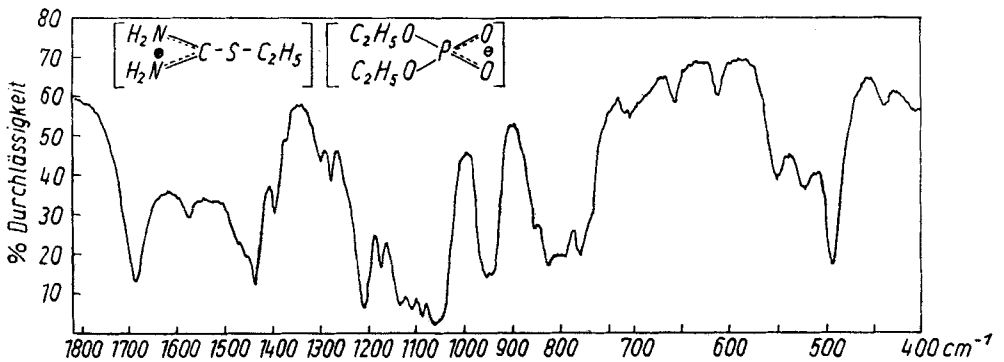


Abb. 3

S-Methyl-Derivat des Thioharnstoffs ist, geht aus ihrem Verhalten unzweideutig hervor: Nach Aufschluß mit Salpetersäure läßt sich kein Sulfat nachweisen, wie es bei intakter C,S-Doppelbindung der Fall sein müßte⁶⁾; durch Alkalien wird Methylmercaptan gebildet; ammonia-

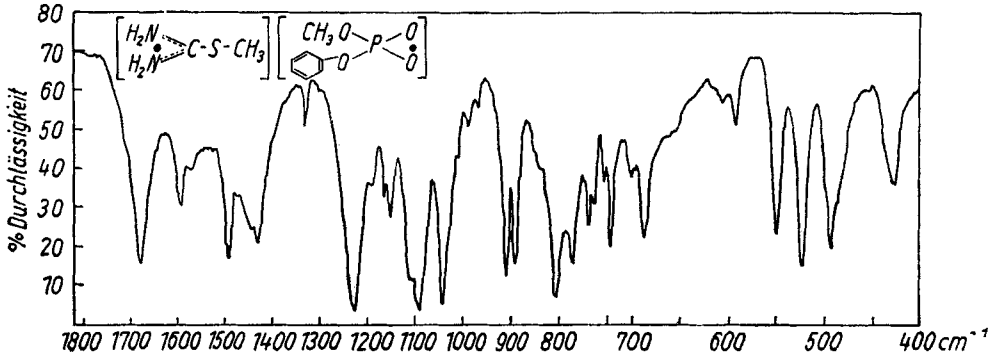


Abb. 4

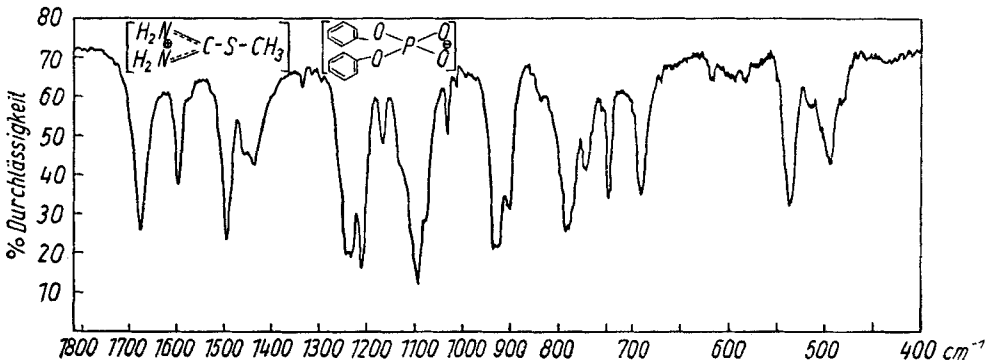


Abb. 5

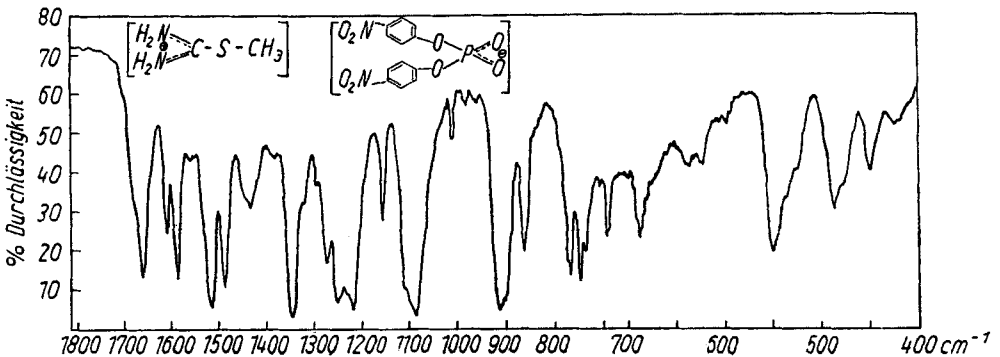


Abb. 6

kalisches Silbernitrat fällt gelbes Silbermercaptid; Pikrinsäure liefert ein S-Methylisothiuroniumpikrat¹³⁾.

Nachdem sich im Falle des Trimethylesters erwartungsgemäß kein Unterschied in den Reaktionsprodukten der einerseits in siedendem Alkohol, andererseits bei 145° durchgeführten Umsetzung gezeigt hatte, mußte auch die Formulierung der aus den homologen Estern erhaltenen Produkte als N-alkylierte Thioharnstoffe höchst fragwürdig erscheinen. Aus diesem Grunde haben wir noch den Triäthyl- und den Tri-n-butylester in gleicher Weise mit Thioharnstoff umgesetzt; auch hier konnten statt der angegebenen 24 bzw. 33% Ausbeuten von 50 bzw. 47% erzielt werden. Die entstandenen Salze wurden ebenso wie die Methyl-Verbindung als S-Alkylisothiuroniumsalze identifiziert.

PARKER und SMITH leiten die Annahme einer N-Alkylthioharnstoff-Struktur für ihre Substanzen aus deren IR-Spektren ab.

Eine eindeutige chemische Charakterisierung ist nicht erfolgt. Die von der Butyl-Verbindung hergestellten Derivate beweisen zwar das Vorliegen von Dibutylphosphat, nicht aber von N-Butylthiuronium-Ionen; der für das N-Butylthiuronium-2,5-dinitrobenzoat angegebene Schmelzpunkt entspricht dem des S-Butyl-Derivates¹⁴⁾. Bei der gleichen Verbindung war mit Nitroprussidnatrium in sodaalkalischer Lösung eine Rotfärbung beobachtet worden; es ist bekannt, daß Mercaptane, die ja durch alkalische Hydrolyse von Isothiuroniumsalzen entstehen, diese Farbreaktion geben¹⁵⁾.

Die C=S-Valenzschwingungen sollen in den Thiuroniumsalzen gegenüber der Lage im Thioharnstoff selbst (1059 cm⁻¹ und 757 cm⁻¹) nur geringfügig verschoben sein, was leider nicht näher belegt worden ist. Da in den betreffenden Bereichen P—O—C-Schwingungen der Phosphat-Komponenten liegen¹⁶⁾, ist den Autoren hier offenbar ein Irrtum bei der Zuordnung unterlaufen. Dagegen fällt beim Vergleich des Thioharnstoff-Spektrums mit denen der S-Alkylisothiuronium-dialkylphosphate sofort auf, daß eine Frequenz bei 1470 cm⁻¹, die von vielen Verbindungen mit der Gruppierung N—C=S bekannt ist¹⁷⁾, zwar beim Thioharnstoff selbst, nicht aber bei den Isothiuroniumsalzen beobachtet werden kann; erst bei S-Alkylisothiuronium-alkylaryl- und -diarylphosphaten tritt bei etwa 1490 cm⁻¹ eine Frequenz auf, die aber zum Aromatendublett gehört. Die IR-Spektren stehen also durchaus im Einklang mit den chemischen Befunden, wonach nur S-alkylierte Thioharnstoffe vorliegen können.

Versuche, die S-Äthyl- und S-Butyl-Verbindungen durch Rückflußkochen der Komponenten in Äthanol zu erhalten, lieferten trotz langer Reaktionszeiten unveränderten Thioharnstoff zurück; dieses

¹³⁾ J. TAYLOR, J. chem. Soc. (London) **111**, 655 (1917).

¹⁴⁾ M. JUREČEK u. M. VEČEŘA, Chem. Listy **46**, 722 (1952).

¹⁵⁾ S. z. B. H. BAUER u. H. MOLL, Die organische Analyse. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1954, 3. Aufl., S. 383.

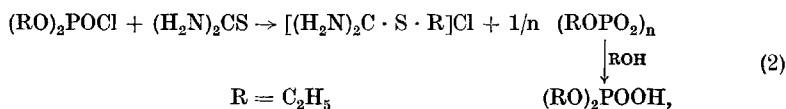
¹⁶⁾ L. J. BELLAMY, UR-Spektrum und chemische Konstitution, Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 240, 246; J. A. A. KETELAAR u. H. R. GERSMANN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **78**, 190 (1959).

¹⁷⁾ L. J. BELLAMY, l. c. ¹⁶⁾, S. 266.

Ergebnis erhärtet den oben angedeuteten Unterschied im Alkylierungsvermögen des Methylesters und seiner höheren Homologen. Ganz analoge Verhältnisse liegen übrigens bei Thiophosphaten vor: im Gegensatz zum Trimethylester⁶⁾ reagierten Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-n-butyl-thionophosphat in alkoholischer Lösung nicht merkwürdig mit Thioharnstoff.

Dagegen haben wir aus Methyl-aryl-phosphaten in siedendem Methanol hohe bis quantitative Ausbeuten an den entsprechenden S-Methylisothiuronium-salzen erzielt. Hier erleichtert natürlich der polarisierende Einfluß der Arylgruppen auf die Alkyl-Sauerstoff-Bindung die Ablösung eines Alkylrestes erheblich.

Noch stärker ausgeprägt ist dieser Effekt bei den Esterchloriden der Phosphorsäure. Mit Diäthylchlorphosphat kann Thioharnstoff auch in alkoholischer Lösung S-äthyliert werden. Man erhält dabei



das Hydrochlorid des S-Äthylisothiuroniums [Gl. (2)], das allerdings wegen seinen ungünstigen Löslichkeitseigenschaften¹⁸⁾ und seiner schwierigen Abtrennbarkeit von der Diäthylphosphorsäure nicht rein isoliert werden konnte.

Es wurde auch beobachtet, daß sich in Methanol aus Diäthylchlorphosphat und Thioharnstoff in beträchtlichem Ausmaße das S-Methylisothiuronium-chlorid bildet. Diese Konkurrenzreaktion ist leicht verständlich, da Thioharnstoff bereits mit Alkoholen und Salzsäure S-alkyliert werden kann⁴⁾¹⁸⁾¹⁹⁾.

Während die Einwirkung von Diäthylchlorphosphat auf Thioharnstoff zur Darstellung des S-Äthylisothiuronium-chlorids ungeeignet ist, läßt sie sich ausgezeichnet zur Gewinnung von Äthylmercaptan verwenden. Überführung des aus dem Reaktionsansatz freigesetzten Mercaptans in das 2,4-Dinitrophenyl-Derivat in Anlehnung an die Methode von BOST²⁰⁾ ergab 80% Äthyl-2,4-dinitrophenyl-sulfid, bezogen auf eingesetzten Thioharnstoff.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß die Ester der Phosphorsäure in allen untersuchten Fällen, sowohl in alkoholischer Lösung als auch lösungsmittelfrei bei höheren Temperaturen, mit Thioharnstoff stets ausschließlich unter Bildung von S-Alkylisothiuroniumsalzen reagieren.

¹⁸⁾ H. P. STEVENS, J. chem. Soc. (London) **81**, 79 (1902).

¹⁹⁾ T. B. JOHNSON u. J. M. SPRAGUE, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1348 (1936); R. L. FRANK u. P. V. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2103 (1946).

²⁰⁾ R. W. BOST, J. O. TURNER u. R. D. NORTON, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1985 (1932).

Es besteht kein Anlaß anzunehmen, daß die hier nicht wiederholten Umsetzungen des Tri-*n*-propyl-, Tri-isobutyl- und Triallylphosphats abweichend davon zu einer sonst nicht beobachteten *N*-Alkylierung führten. Hervorgehoben zu werden verdient ferner, daß die Arbeitsweise in Alkohol, sofern anwendbar, der Lösungsmittelfreien unbedingt vorzuziehen ist, da sie höhere Ausbeuten und reine Produkte liefert.

Herrn Dr. G. KRETZSCHMAR vom Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin sind wir für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren sehr zu Dank verpflichtet. Frl. BÄRBEL FÜLLER gebührt Dank für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden von KBr-Preßlingen mit einem Zeiss-UR10-Gerät aufgenommen.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte auf einem BOETIUS-Heiztisch.

Sämtliche der nachfolgend beschriebenen Thiuroniumsalze ließen beim Versetzen mit verdünnter Natronlauge bereits in der Kälte Mercaptangeruch erkennen und gaben mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung gelbe Mercaptidfällungen. Die vollständige Abwesenheit von Thionoschwefel in allen diesen Substanzen wurde durch Aufschluß mit konz. Salpetersäure und anschließende Prüfung auf Sulfat nachgewiesen; nur Thioharnstoff selbst lieferte einen BaSO₄-Niederschlag.

S-Methylisothiuronium-dimethylphosphat

a) In Methanol

14,0 g Trimethylphosphat (1/10 Mol) und 7,61 g Thioharnstoff (1/10 Mol) wurden in 40 cm³ Methanol auf dem Wasserbad 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel destillierte man dann zur Hälfte ab, worauf beim Abkühlen das Thiuroniumsalz in feinen weißen Blättchen kristallisierte. Nach Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Methanol und Äther 19,0 g (87,9% d. Th.), Schmp. 139 bis 141°. Das Produkt war praktisch rein und enthielt keinen Thionoschwefel. Pikrat 221–22° (Lit.¹⁸): 221°).

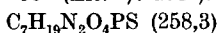
In Äthanol hatten wir früher⁶) nach 5stündigem Rückflußkochen eine 78proz. Ausbeute erhalten, Schmp. nach Umkristallisieren (Dioxan/Äthanol) 139,5–140,3°.

b) Ohne Lösungsmittel

14,0 g Trimethylphosphat wurden mit 7,6 g fein gepulvertem Thioharnstoff im Glycerinbad aufgeheizt. Bei etwa 90° entstand unter Aufschäumen eine rote Lösung. Die Temperatur wurde weiter gesteigert und 15 Minuten auf 145° gehalten. Beim Abkühlen kristallisierte der Kolbeninhalt zu einer rotbraunen Masse, die fünfmal mit Dioxan unter Zusatz von wenig Äthanol ausgekocht wurde. Die vereinigten Lösungen schieden beim Abkühlen 5,0 g eines gelblichen Produktes vom Schmp. 136–137° ab. Aus dem Rückstand wurden durch Auskochen mit Äthanol/Dioxan (3:1) und vorsichtiges Versetzen dieser Lösung mit Äther weitere 5,9 g gewonnen. Gesamtausbeute 10,9 g (50,4% d. Th.). Schmp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthylenchlorid/Methanol 141–42° (P. u. S.¹): Schmp. 138° aus Aceton/Wasser). Mischschmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt 139–141°. Pikrat Schmp. 221–23°.

S-Äthylisothiuronium-diäthylphosphat

18,2 g Triäthylphosphat (1/10 Mol) wurden mit 7,61 g Thioharnstoff (1/10 Mol) im Bad auf 135° erhitzt. Nach etwa 10 Minuten war eine rote Lösung entstanden, die beim Abkühlen unter Ausbildung langer Nadeln erstarrte. Umkristallisieren aus Aceton unter Zusatz von wenig Äthanol ergab 11,1 g eines gelben Rohproduktes, das nach erneutem Umkristallisieren aus Essigester/Äthanol 8,4 g schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 144–45° (Lit.¹); Schmp. 145°) lieferte. Eine zweite Fraktion wurde durch Tiefkühlen der Mutterlaugen erhalten; nach Umkristallisieren aus Essigester/Äthanol 4,7 g farbloses Produkt, Schmp. 147–48°. Gesamtausbeute 13,1 g (50,7% d. Th.). Pikrat Schmp. 189–90° (Lit.²): 188°.

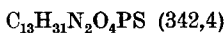


ber.: C 32,55; H 7,41; N 10,85; P 11,99; S 12,42;

gef.: C 33,26; H 7,66; N 10,96; P 12,04; S 12,34.

S-n-Butylisothiuronium-di-n-butylphosphat

26,63 g Tri-n-butylphosphat und 7,61 g Thioharnstoff (je 1/10 Mol) wurden auf 135° erhitzt. Unter Rotfärbung trat im Verlaufe einer halben Stunde vollständige Lösung ein. Es wurde darauf noch 15 Minuten auf 145° geheizt und dann erkalten gelassen. Der erstarrte dunkelbraune Kolbeninhalt wurde mit 100 cm³ Aceton unter Zusatz von Aktivkohle ausgekocht. Aus dem Filtrat der Acetonlösung scheiden sich reinweiße Nadeln ab, die nach Absaugen, Waschen mit Pentan und Trocknen 16,0 g (46,7% d. Th.) wogen. Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton 98° (Lit.¹): 97°, blieb bei weiterem Umkristallisieren konstant. Pikrat 173–74° (Lit.²): 170°.



ber.: C 45,60; H 9,13; P 9,04; S 9,37;

gef.: C 45,58; H 9,35; P 8,79; S 9,50.

S-Methylisothiuronium-methylphenylphosphat

20,21 g Dimethylphenylphosphat und 7,61 g Thioharnstoff (je 1/10 Mol) wurden in 50 cm³ Methanol 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren der Hälfte des Lösungsmittels kristallisierte langsam ein schneeweißes Produkt aus. Es wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol und dann mit Äther gewaschen; 18,6 g, Schmp. 137–38°. Weitere 5,15 g vom Schmp. 136–39° kristallisierten aus dem Filtrat nach Zusatz des Waschäthers. Gesamtausbeute 23,75 g (85,3% d. Th.). Pikrat 220–22°. Einmaliges Umkristallisieren aus Äthylchlorid/Methanol ergab ein analysenreines Produkt vom Schmp. 140–41°; weiteres Umkristallisieren erhöhte den Schmp. nicht.



ber.: C 38,84; H 5,43; N 10,07; P 11,13; S 11,52;

gef.: C 38,99; H 5,75; N 10,27; P 11,20; S 11,44.

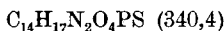
S-Methylisothiuronium-diphenylphosphat

26,4 g Methylidiphenylphosphat und 7,61 g Thioharnstoff (je 1/10 Mol) wurden in 50 cm³ Methanol 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Stehen über Nacht war ein

²¹) E. A. WERNER, J. chem. Soc. (London) **115**, 1168 (1919).

²²) Z. J. VEJDELEK, V. TRČKA, H. CHYBOVÁ u. L. TŮMA, Chem. Listy **47**, 49 (1953).

weißer Kristallbrei entstanden, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde: 14,8 g vom Schmp. 173—75°. Weitere 12,25 g vom Schmp. 174—76° kristallisierten aus der Mutterlauge, und nach längerem Stehen wurden daraus nochmals 3,0 g vom Schmp. 176—177° erhalten. Gesamtausbeute 30,15 g (88,6 % d. Th.). Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthylenchlorid/Methanol 177—78°; blieb konstant. Pikrat Schmp. 220—21°.



ber.: C 49,40; H 5,04; N 8,23; P 9,10; S 9,42;

gef.: C 49,57; H 5,36; N 8,37; P 9,11; S 9,44.

S-Methylisothiuronium-di-(4-nitrophenyl)-phosphat

7,08 g Methyl-di-(4-nitrophenyl)-phosphat und 1,52 g Thioharnstoff (je 1/50 Mol) wurden in 20 cm³ Methanol 4½ Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren der Hälfte des Lösungsmittels kristallisierte ein schwach gelbliches Produkt, das abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde: 7,16 g, Schmp. 148—50°. Weitere 1,26 g weißer Substanz vom Schmp. 150—51° wurden aus der Mutterlauge erhalten. Gesamtausbeute 8,42 g (97,8% d. Th.). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthylenchlorid/Methanol Schmp. konstant bei 150—51°. Pikrat 221—23°.



ber.: N 13,02; P 7,20; S 7,45;

gef.: N 13,25; P 7,15; S 7,49.

Diäthylchlorphosphat und Thioharnstoff

a) S-Äthylisothiuronium-chlorid

In verschiedenen Ansätzen wurden äquimolare Mengen der Komponenten in wechselnden Volumina Äthanol 5 bis 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die beim Abkühlen erhaltenen reinweißen Kristallisate betragen nach Absaugen und Trocknen auf Ton meist nicht mehr als 55% d. Th. (Versuche, das Thiuroniumsalz aus den Reaktionsansätzen mit Äther zu fällen, lieferten stets phosphathaltige Öle). Schmp. nach verlustreicher Umkristallisation aus Eisessig 89—91° (Lit.¹⁸): Schmp. „unterhalb 100°“ nach vorherigem Erweichen). Pikrat Schmp. 188—89° (Lit.²¹): Schmp. 188°. Für C₃H₉ClN₂S ber. Cl 25,21; gef. 27,21.

Die in Methanol erhaltenen Produkte zeigten gewöhnlich Schmelzpunkte um 60° (S-Methylisothiuronium-chlorid²³): Schmp. 59 bis 60° und gaben Pikrate vom Schmp. 218—21° (S-Methylisothiuronium-pikrat²³): Schmp. 221°).

b) Äthyl-2,4-dinitrophenyl-sulfid

Eine Lösung von 7,61 g Thioharnstoff und 17,26 g Diäthylchlorphosphat (je 1/10 Mol) in 30 cm³ Äthanol wurde 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Äthanol im Vakuum trat beim Erkalten teilweise Kristallisation ein. In dieses Produkt tropfte man unter mäßigem Erwärmen langsam 5 n-NaOH bis zur Beendigung der Mercaptanentwicklung (insgesamt etwa 50 cm³). Das Äthylmercaptan destillierte über eine kurze Kolonne in eine Lösung von 4 g NaOH in 30 cm³ Wasser und 300 cm³ Äthanol. Die so erhaltene Mercaptidlösung wurde zu einer Lösung von 18 g 2,4-Dinitrochlorbenzol in 90 cm³

²³) A. E. DIXON, J. chem. Soc. (London) **83**, 567 (1903).

Alkohol gegeben, wobei unter Wärmeentwicklung die Abscheidung gelber glitzernder Flocken einsetzte. Nach 10min. Kochen auf dem Wasserbad wurde heiß filtriert. Der Thioäther kristallisierte aus dem Filtrat in goldgelben, leichten, blättchenartigen Kristallaggregaten, die abgesaugt und mit wenig kaltem Äthanol gewaschen wurden; nach Trocknen auf Ton 14,0 g. Weitere 4,2 g schieden sich aus der Mutterlauge ab. Gesamtausbeute 18,2 g (79,8% d. Th.) Äthyl-2,4-dinitrophenyl-sulfid. Schmp. nach Umkristallisieren aus Äthanol 114–15° (Lit.²⁰): 115°.

Berlin-Adlershof, Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1961.