

Zur Kenntnis der Trithiokohlensäure. VIII¹⁾

Über die Einwirkung von Halogen auf Trithiokohlensäure-di-ester

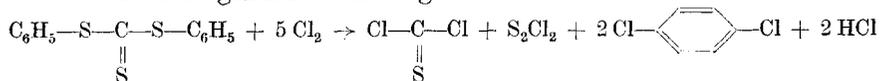
VON ZAKI EL-HEWEHI, EBERHARD TAEGER und FRANZ RUNGE

Inhaltsübersicht

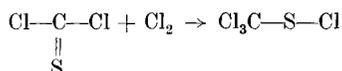
Die Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf aromatische und heterocyclische Trithiokohlensäure-di-ester wurde untersucht. Die Stabilität der erhaltenen Additionsverbindungen nimmt mit steigendem Atomgewicht des Halogens zu. Eine direkte Einführung des Halogens in den aromatischen oder heterocyclischen Rest des Trithiokohlensäure-di-ester-Moleküls, auch bei Verwendung von Katalysatoren wie Jod, Eisen-III-chlorid u. a. und speziellen Halogenierungsmitteln wie N-Bromsuccinimid, ohne Zerstörung des Moleküls, gelang nicht.

Chlorierung

Einige Versuche zur Chlorierung von aliphatischen und araliphatischen Trithiokohlensäure-di-estern sind in der Literatur bereits beschrieben. Beständige, definierte, chlorhaltige Produkte wurden dabei nicht erhalten²⁾³⁾. In eignen Versuchen wurde die Einwirkung von Chlor auf in CCl_4 gelösten Trithiokohlensäure-di-phenylester untersucht. Die exotherme Reaktion hatte eine sofortige Spaltung des Moleküls zur Folge, ohne daß sich die Bildung einer Chloradditionsverbindung nachweisen ließe. Als Spaltprodukte wurden Thiophosgen, Schwefelchlorür, Perchlormethylmercaptan und p-Dichlorbenzol isoliert. Demnach erfolgte eine Reaktion nach folgender Gleichung:



Thiophosgen wurde durch überschüssiges Chlor in Perchlormethylmercaptan übergeführt:



¹⁾ Mitteilung VII, J. prakt. Chem. **18**, 275 (1962).

²⁾ Stauffer Chemical Co., N. Y., US. Pat. 2 662 899 (1953); Chem. Abstr. **48**, 12 797 c (1954).

³⁾ F. RUNGE, Z. EL-HEWEHI, H.-J. RENNER u. E. TAEGER, J. prakt. Chem. (4) **11**, 284 (1960).

Bei der Chlorierung von Trithiokohlensäure-di-(4-phenyl-5-thion-1,3,4-thiadiazoliny-2)ester wurde die Chloradditionsverbindung als hellgelbes Pulver erhalten. Es zerfiel jedoch schnell an der Luft unter HCl-Abspaltung in Thiophosgen, Schwefelchlorür und ein undestillierbares Harz.

Bromierung

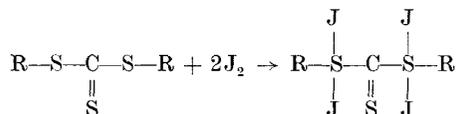
Durch die Einwirkung von Brom auf Trithiokohlensäure-di-phenylester, Trithiokohlensäure-di-p-methoxyphenylester und Trithiokohlensäure-di-(4-phenyl-5-thion-1,3,4-thiadiazoliny-2)ester erhielten wir orange-rot gefärbte, mikrokristalline Additionsverbindungen der Formel $\text{RS}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{SR} \cdot \text{Br}_2$, die an feuchter Luft und noch schneller beim Erwärmen

in wäßrigem Alkohol die reinen Ester zurücklieferten. Diese Ergebnisse stehen mit den Feststellungen anderer Autoren im Einklang, die analoge Verbindungen bei der Verwendung von aliphatischen und cyclischen Trithiokohlensäure-di-estern erhielten⁴⁻⁷).

Mit Methanol reagierten die Bromaddukte stürmisch, wobei Methanol zum Formaldehyd oxydiert wurde. Der entstandene Bromwasserstoff verseifte gleichzeitig die Trithiokohlensäure-di-ester zu den entsprechenden Thiolen, die anschließend zu den Endprodukten der Reaktion, den Disulfiden oxydiert wurden.

Jodierung

Wie wir bereits mitteilten, bildet Jod mit Dimethyltrithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure in Äther eine beständige Additionsverbindung mit einem Jodmolekül/Schwefelatom des Esters³). Weitere Versuche zeigten nun, daß aus aromatischen und heterocyclischen Trithiokohlensäure-di-estern und Jod in CCl_4 metallisch schimmernde, stabile Jodaddukte entstehen, die nur zwei Jodmoleküle/Estermolekül enthalten. Wahrscheinlich lagert sich das Jod dabei an die beiden sulfidischen Schwefelatome des Estermoleküls an, wie es bei zahlreichen Beispielen bei Thioäthern bekannt ist⁸⁾⁹⁾:



⁴) M. BEHREND, Liebigs Ann. Chem. **128**, 333 (1863).

⁵) CAHOURS, Ann. Chim. (3) **19**, 162.

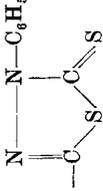
⁶) B. u. H. FETKENHEUER u. H. LECUS, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 2533 (1927).

⁷) F. CHALLENGER, E. A. MASON u. a., J. chem. Soc. London **1953**, 292.

⁸) E. FROMM, Liebigs Ann. Chem. **396**, 75 (1919).

⁹) E. FROMM u. A. KOHN, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 320 (1921).

Tabelle

$ \begin{array}{c} \text{J} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{C}-\text{S}-\text{R} \\ \quad \quad \\ \text{J} \quad \quad \text{J} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \\ \text{R} \\ \text{R} = \end{array} $	Aussehen	Schmp. °C	Ausbeute in %	Summenformel	Mol-Gew.	Analyse
	metallisch grünlich schimmernde Blättchen	128—150	71	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{J}_4\text{S}_3$	(770,1)	ber. C 20,27 H 1,30 gef. C 20,00 H 1,22
	metallisch grünlich schimmernde Blättchen	130—160	76	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClJ}_4\text{S}_3$	(839,0)	ber. C 18,60 H 0,96 gef. C 17,77 H 0,96
	metallisch glänzende schwarzviolette Nadeln	145—189	98	$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{J}_4\text{N}_2\text{S}_7$	(1002,4)	ber. C 20,35 H 0,99 N 5,34 gef. C 19,75 H 1,09 N 5,24

Die Jodaddukte ließen sich aus Dioxan unverändert umkristallisieren und eignen sich daher zum Charakterisieren der Trithiokohlensäure-diester. Allerdings besitzen sie keinen scharfen Schmelzpunkt. Gegenüber Alkalien und Natriumthiosulfat zeigen sie sich recht beständig. Erst beim Schmelzen oder Kochen in Aceton verlieren sie Jod.

Beschreibung der Versuche

Chlorierung von Trithiokohlensäure-di-phenylester

In eine Lösung von 5 g Trithiokohlensäure-di-phenylester in 50 cm³ CCl₄ oder CHCl₃ wurde unter Rühren und Eiskühlung trockenes Chlor eingeleitet, bis die mit starker Wärmetwicklung verbundene Chloraufnahme vorüber war. Die nunmehr rotorange Lösung wurde durch Destillation vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktioniert. Die erste Fraktion wurde bis 155° aufgefangen und durch sorgfältige Fraktionierung in Thiophosgen (Sdp.: 73–74°), Schwefelchlorür (Sdp.: 137–139°) und Perchlormethylmercaptan (Sdp.: 148–149°) zerlegt. Bei 171–173° wurde p-Dichlorbenzol als gelbliches Öl erhalten, das bald erstarrte und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Blättchen vom Schmp. 52–53° lieferte.

Bromierung von Trithiokohlensäure-di-estern

0,1 Mol Trithiokohlensäure-di-ester wurden in der ausreichenden Menge Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte klar gelöst und bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 0,2 Mol Brom in 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren versetzt. Die Ausscheidung der orangefarbenen Bromadditionsverbindung setzte sofort ohne merkliche Erwärmung ein. Die Bromaddukte wurden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. Die Ausbeuten betragen 95–98% d. Th.

Zur Rückgewinnung der Trithiokohlensäure-di-ester aus den Bromaddukten wurden die letzteren in 90proz. Alkohol in der Wärme gelöst und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten die entsprechenden Trithiokohlensäure-di-ester in reiner Form aus.

Jodierung von Trithiokohlensäure-di-estern (s. Tabelle)

0,01 Mol Trithiokohlensäure-di-ester wurden in der ausreichenden Menge Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte klar gelöst und mit 0,08 Grammatom Jod 15 Std. unter Rückfluß gekocht. Die ausgeschiedene jodähnliche Kristallmasse wurde abgesaugt und durch Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff von restlichem freiem Jod befreit. Durch einmalige Umkristallisation wurden die rohen Jodaddukte aus Dioxan gereinigt.

Wolfen (Krs. Bitterfeld), Chemisch-Biologisches Institut des VEB Farbenfabrik Wolfen, Institut f. Techn. Chemie d. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1962.