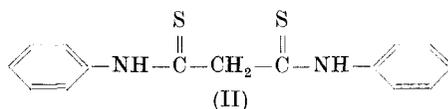
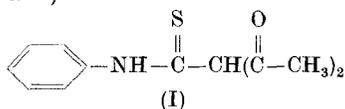


Isothiocyanate. II¹⁾**N,N'-Aryl-substituierte Dithiomalonsäurediamide. I**Von GÜNTER BARNIKOW, VERA KATH²⁾ und DIETER RICHTER³⁾**Inhaltsübersicht**

Arylisothiocyanate setzen sich in absolutem Äthanol mit Natriumacetylaceton zu N,N'-aryl-substituierten Dithiomalonsäurediamiden um. Als Nebenprodukt entstehen N-Aryl-thiocarbamidsäureäthylester.

Die Addition von Natriumacetylaceton an Phenylsenföl in absolutem Äther führt zur Natriumverbindung des Diacetylthioessigsäureanilids, die durch Ansäuern in Diacetylthioessigsäureanilid (I) übergeht⁴⁾. I spaltet in alkalischer Lösung je nach den Bedingungen eine oder beide Acetylgruppen ab⁴⁾.



Führt man die Addition statt in Äther in absolutem Äthanol aus, so erhält man überraschenderweise nicht das Diacetylthioessigsäureanilid oder eines seiner Spaltprodukte, sondern Dithiomalonsäuredianilid (II). Als Nebenprodukt entsteht Phenylthiourethan.

Zur Bildung des Dithiomalonsäuredianilids muß die Anlagerung zweier Moleküle des Phenylsenföls an ein Molekül Natriumacetylaceton und gleichzeitige oder anschließende Abspaltung der Acetylreste angenommen werden. Die Verwendung von zwei Äquivalenten Phenylsenföl auf eine Einheit Natriumacetylaceton ergab in Übereinstimmung damit eine Steigerung der Ausbeute von 52,2% auf 70% II. Die Menge des Nebenprodukts sank von 30,4% auf 21%. Nach diesem Verfahren wurden eine Reihe weiterer Dithio-

1) I. Mitt.: G. BARNIKOW u. H. KUNZEK, J. prakt. Chem. **29**, 323 (1965).

2) V. KATH, Teil der Diplomarbeit. Humboldt-Universität Berlin 1964.

3) D. RICHTER, Arbeit im vertieften org. Praktikum. Humboldt-Universität Berlin 1964.

4) D. E. WORRALL, J. Amer. chem. Soc. **42**, 1055 (1920).

malonsäurediamide dargestellt (Tab. 1). Einige Verbindungen sind schon in der Literatur beschrieben. So erhielten REISSERT und MORE⁵⁾ II und die o- und p-Tolyl-Verbindungen aus den entsprechenden Malonsäureamiden durch Umsatz mit Phosphorpentasulfid. Die Einwirkung von Anilin auf Kohlen-subsulfid ergab ebenfalls II⁶⁾.

Der von uns gefundene Syntheseweg besitzt den Vorteil einfacher präparativer Handhabung. Schwierigkeiten bereitete lediglich die völlige Abtrennung der Thiourethane zur Erreichung der Analysenreinheit. Für präparative Zwecke hingegen sind die Rohprodukte nach einmaligem Umkristallisieren hinreichend rein.

Über den Mechanismus der Umsetzung läßt sich bisher nur wenig aussagen. Wir vermuten, daß die Reaktion über das Natriumsalz des Diacetylthioessigsäureanilids als Zwischenverbindung verläuft.

Eine Abspaltung beider Acetylreste schon auf dieser Zwischenstufe ist trotz der Unbeständigkeit des Diacetylthioessigsäureanilids gegen Alkali ausgeschlossen, da die dabei entstehende Natriumverbindung des Thioacetanilids als Ausgangsstufe der Sekundäranlagerung dienen müßte. Das Natriumsalz des Thioacetanilids reagiert aber in absolutem Äthanol, wie ein Versuch ergab, mit Phenylsenföl nicht zum Dithiomalonsäuredianilid. Es fiel Thiourethan an, und der größte Teil der Ausgangssubstanzen wurde unverändert zurückerhalten.

Zur Aufnahme des zweiten Moleküls Phenylsenföl durch die Zwischenverbindung ist demnach die Anwesenheit einer oder beider Acetylgruppen erforderlich.

Sicher ist auch, daß die Sekundäranlagerung parallel zur Bildung des Natriumsalzes von I verlaufen muß, da im Endprodukt der Umsetzung eines Äquivalents Natriumacetylaceton mit einem Äquivalent Phenylsenföl kein Diacetylthioessigsäureanilid aber beträchtliche Mengen unumgesetzten Acetylacetons gefunden wurden. Außerdem muß sowohl die Primär- als auch die Sekundäranlagerung gegenüber der Thiourethanbildung begünstigt sein.

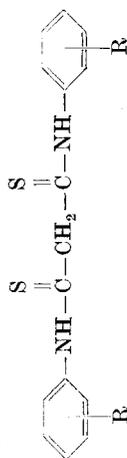
Die Verwendung von zwei Mol Natrium auf zwei Mol Phenylsenföl und eine Einheit Acetylaceton führte zur ausschließlichen Bildung von Phenylthiourethan.

Störend wirkt sich auch die Anwesenheit von Wasser aus. p-Tolylsenföl ergab in 98% Äthanol als einziges isolierbares Produkt den p-Tolyl-thiocarbaminsäureäthylester.

⁵⁾ A. REISSERT u. A. MORE, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3298 (1906).

⁶⁾ A. STOCK u. P. PRAETORIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3568 (1912); **47**, 131 (1914).

Tabelle 1
N,N'-Aryl-substituierte Dithiomalonsäurediamide



R—	Farbe und Kristallform	umkrist. aus	Schmp. °C roh/rein	Ausb. % roh/rein	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse ber./gef. in %		
							C	H	N
H—	strohgelbe Nadeln	70% Äthanol	147 151	68 7,5	$C_{15}H_{14}N_2S_2$	286,43	62,90 63,02	4,93 5,12	9,78 9,72
o-CH ₃ —	grüngelbe Nädelchen	50% Äthanol	105—110 125	64 9,8	$C_{17}H_{18}N_2S_2$	314,48	64,93 64,94	5,77 5,95	8,91 8,94
m-CH ₃ —	gelbbraune Nadeln	50% Äthanol	112 123	82 13	$C_{17}H_{18}N_2S_2$	314,48	64,93 65,04	5,77 6,05	8,91 9,04
p-CH ₃ —	braungelbe Nadeln	Äthanol	135 147	56 19	$C_{17}H_{18}N_2S_2$	314,48	64,93 64,97	5,77 5,74	8,91 8,91
o-CH ₃ O—	gelbe Nadeln	Eisessig 80% EtOH	112 126	47 12	$C_{17}H_{18}N_2O_2S_2$	346,48	58,93 59,04	5,24 5,34	8,09 7,95
p-CH ₃ O—	braungelbe Nadeln	50% Äthanol	110—125 142	59 7,5	$C_{17}H_{18}N_2O_2S_2$	346,48	58,93 58,68	5,24 5,26	8,09 8,17
m-Cl—	gelbe Nadeln	80% EtOH Eisessig	145 159	98 6	$C_{15}H_{12}Cl_2N_2S_2$	355,32	50,70 50,64	3,40 3,37	7,88 7,77
p-Cl—	hellgelbe Nädelchen	80% EtOH Methanol	150 167	94 6	$C_{15}H_{12}Cl_2N_2S_2$	355,32	50,70 51,00	3,40 3,60	7,88 8,11
m-Br—	feine gelbe Nädelchen	70% Äthanol	152 159	75 4,8	$C_{15}H_{12}Br_2N_2S_2$	444,24	40,56 40,52	2,72 2,94	6,31 6,41

Beschreibung der Versuche

Dithiomalonsäuredianilid

1. Aus Natriumacetylaceton und Phenylsenfölmol im Molverhältnis 1:1: 0,46 g Na gelöst in 100 ml abs. Äthanol wurden erst mit 2 g Acetylaceton (2/100 Mol) danach mit 2,7 g (2/100 Mol) Phenylsenfölmol versetzt. Die Lösung färbte sich sofort tiefgelb. Nach 15stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde in Wasser gegossen. Der ausfallende Niederschlag ergab aus 70% Äthanol lange gelbe Nadeln von II. Schmp. 151° unter Rotfärbung (Lit.⁶) 150 bis 151°). Ausbeute 1,5 g, 52,2% d. Th. bezogen auf Phenylsenfölmol.

Die wäßrige Lösung, die nach dem Abtrennen des Rohproduktes verblieb, schied beim Ansäuern Phenylthiourethan aus. Weiße Nadeln aus 70% Äthanol. Schmp. 68°. Ausbeute 1,1 g, 30,4% d. Theorie.

2. Aus Natriumacetylaceton und Phenylsenfölmol im Molverhältnis 1:2: Die Umsetzung von 0,46 g Na, 2 g Acetylaceton und 5,4 g Phenylsenfölmol erfolgte analog 1.

Ausbeute: 4 g II, 70% d. Th., Schmp. 151°.

Als Nebenprodukt fielen 1,5 g Phenylthiourethan an, 21% d. Theorie.

Bei einer Reaktionsdauer von 30 Minuten ließ sich weder II noch Phenylthiourethan isolieren.

3. Umsatz von Natrium, Acetylaceton und Phenylsenfölmol im Molverhältnis 2:1:2: Nach 15stündigem Stehen fiel beim Eingießen in Wasser und Ansäuern Phenylthiourethan aus. Weiße Nadeln aus 70% Äthanol. Schmp. 68°. Ausbeute 62,2% d. Theorie.

Umsetzung von p-Tolyliothiocyanat mit Natriumacetylaceton in 98% Äthanol

Der Umsatz erfolgte entsprechend der allgemeinen Vorschrift. Nach mehrfachem Umkristallisieren wurden schwach gelbe Nadeln erhalten. Schmp. 83°. Es handelt sich um N-p-Tolyl-thiocarbaminsäureäthylester.

$C_{10}H_{13}NOS$ (195,28) ber.: C 61,50; H 6,71; N 7,17;
gef.: C 61,28; H 6,74; N 6,88.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Dithiomalonsäurediamide

0,01 Mol Na (0,23 g) gelöst in 30 ml abs. Äthanol wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,01 Mol (1,0 g) Acetylaceton versetzt. Nach 5–10 Minuten fügt man 0,02 Mol des Aryliothiocyanats zu. Die Lösung färbt sich allmählich gelb oder braun. Sie wird 15–20 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei meist ein Teil des Produktes ausfällt. Man gießt langsam in 150 bis 250 ml Wasser, läßt kurze Zeit stehen und saugt den Niederschlag ab. Aus der Mutterlauge fallen beim Ansäuern ölige Produkte, die verworfen werden.

Das Produkt wird aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert. Die Amide kristallisieren in langen Nadeln. Sie sind hell- bis dunkelgelb und geben beim Schmelzen eine dunkelrote Flüssigkeit, nehmen aber beim Erkalten ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Die dargestellten Verbindungen gibt Tab. 1 wieder.

Fräulein HELGARD KAUFMANN danken wir für die Darstellung der Aryliothiocyanate.

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1964.