

Über die Darstellung und präparative Verwendung einiger Trichlormethansulfonyl-Schwefelverbindungen. II¹⁾

VON FRIEDRICH FISCHER UND RUDOLF GOTTFRIED

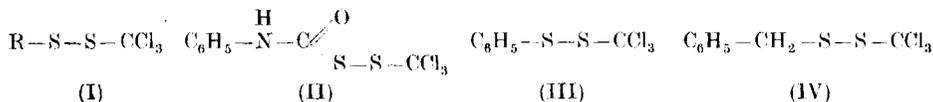
Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

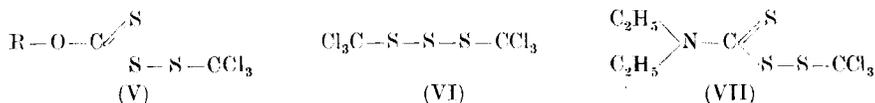
Verschiedene neue Trichlormethansulfonyl-Schwefelverbindungen werden dargestellt und charakterisiert. Durch Aminolyse erhält man aus ihnen Sulfonylamide und *N, N'*-disubstituierte Thioharnstoffe, so daß man sie an Stelle des sehr unangenehmen Thiophosgens zur Gewinnung der Thioharnstoffe einsetzen kann. Der Mechanismus der Aminolyse wird durch Produktanalyse und kinetische Untersuchungen bewiesen.

Wir haben vor kurzem auf unsere Arbeiten über Trichlormethansulfonyl-Schwefelverbindungen hingewiesen und dabei das Bis-(trichlormethansulfonyl)-trithiocarbonat beschrieben¹⁾. Nunmehr soll über diese Stoffgruppe insgesamt berichtet werden.

Einige Verbindungen dieses Types waren bereits bekannt, so z. B. verschiedene Trichlormethansulfensäure-thioester (I) einfacher Thioalkohole²⁾ und die *S*-Trichlormethansulfonyl-thiocarbanilsäure (II)³⁾. Wir stellten die Verbindungen II, III, IV nach den in der Lit.²⁾³⁾ beschriebenen Methoden dar.



M. ZBIROVSKY und V. ETTTEL⁴⁾ synthetisierten u. a. eine Reihe von Thioncarbalkoxy-trichlormethyl-disulfiden (V),



¹⁾ I. Mitteilung: F. FISCHER u. R. GOTTFRIED; Z. Chem. 4, 189 (1964).

²⁾ H. J. BACKER u. E. WESTERHUIS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 1065 (1952).

³⁾ J. F. HARRIES (jr.), J. Amer. chem. Soc. 82, 155 (1960).

⁴⁾ M. ZBIROVSKY u. V. ETTTEL, Chem. Listy 50, 670 (1956); 52, 95 (1958); 52, 105 (1958).

glatt erfolgt diese Spaltung mit Aminen in homogener Phase, meist in Äther- oder Benzollösung. Selbst aromatische Amine von der Basizität des Anilins oder des p-Chloranilins spalten mit nennenswerter Geschwindigkeit. Diese sogar für Disulfide ungewöhnliche Reaktivität ist im wesentlichen auf die starke Polarisierung durch die CCl_3 -Gruppe zurückzuführen. Als Spaltprodukte fallen zuerst die Aminhydrochloride aus der Reaktionslösung aus. Ferner erhält man in guter Ausbeute die leicht kristallisierenden N,N'-disubstituierten Thioharnstoffe. Außerdem entstehen noch die entsprechenden Sulfonylamide, die jedoch neben den Thioharnstoffen sehr schwer rein zu erhalten sind, aber in mehreren Fällen nachgewiesen werden können. So haben wir in dem Reaktionsprodukt von Phenyl-trichlormethyl-disulfid (III) mit Anilin dünnschichtchromatographisch eine Substanz gefunden, die mit dem aus Benzolsulfonylchlorid und Anilin hergestellten Benzolsulfonylanilid (XIII) identisch ist. Ferner ist es gelungen, bei der Umsetzung von Bis-(Trichlormethansulfonyl)-trithiocarbonat (VIII) mit Anilin in Äther den N,N'-Diphenylthioharnstoff zu 80% durch Kristallisation abzutrennen und damit das zu erwartende Thioncarben-bis(sulfonyl-anilid) (XIV) bis zu der nötigen Analysenreinheit anzureichern.

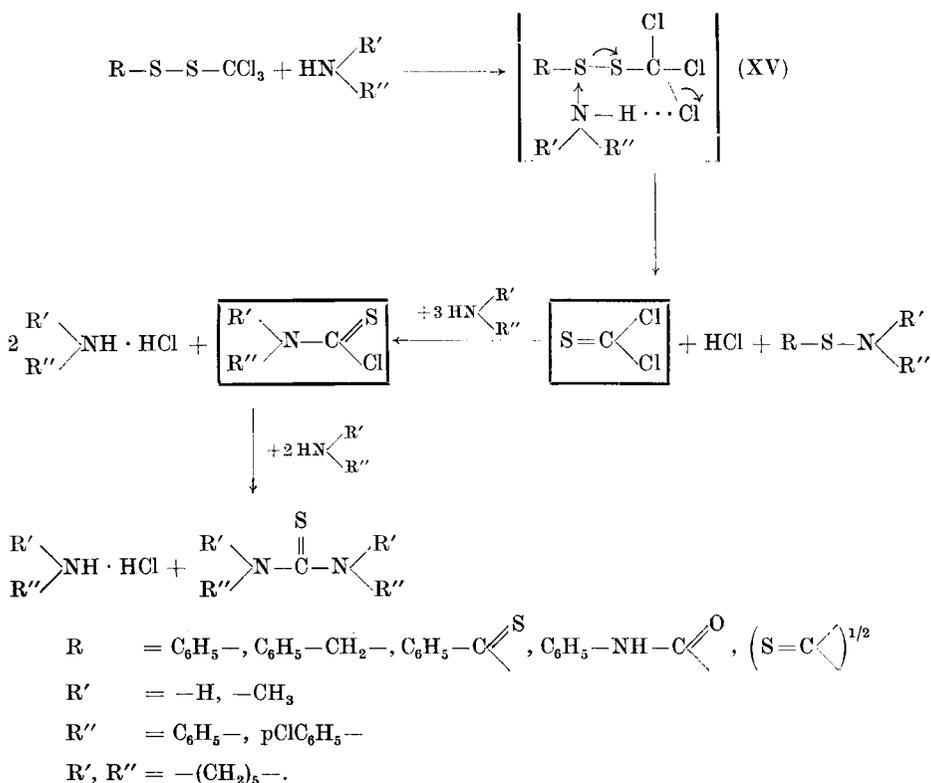


Beim Kochen in Alkohol zersetzt sich (XIV) unter Abspaltung eines Mol Schwefel. Beim Erwärmen auf 110 bis 140° entstehen unter Abspaltung von Schwefel und CS_2 geringe Mengen Diphenylthioharnstoff und Triphenylguanidin. Die noch nicht näher charakterisierte Thioncarben-bis-sulfonyl-Verbindung des o-Phenylendiamins spaltet ebenfalls leicht Schwefel ab.

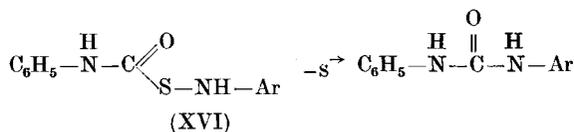
Für die Aminolyse der Trichlormethansulfonyl-Schwefelverbindungen ist demnach folgender Reaktionsablauf anzunehmen (s. Schema S. 233 oben).

Diese Reaktion interessierte als Darstellungsmethode für Thiokohlensäure-Derivate, die sonst von Thiophosgen ausgehend dargestellt wurden. Dabei setzten wir alle Typen von Trichlormethansulfonyl-Schwefelverbindungen (II, III, IV, VIII, IX, X) mit verschiedenen Aminen um (Tabelle). In jedem Fall konnten wir die Thioharnstoffe leicht isolieren. In einigen Fällen kristallisierten sie schon aus der Ätherlösung zusammen mit den Aminhydrochloriden aus, die mit Wasser herausgelöst werden. In allen übrigen Fällen schieden sie sich beim Umkristallisieren aus Alkohol vor den Sulfonylamiden ab.

Nur bei der Aminolyse des S-Trichlormethansulfonyl-thiocarbanilats (II) störten die schwerer löslichen disubstituierten Harnstoffe, die sich beim Um-



kristallisieren aus den Carbanilsulfenylaniliden (XVI) bildeten und erst nach mehrmaligem Umkristallisieren rein erhalten werden konnten. Daneben entstand



in einigen Fällen, offenbar aus dem Diarylthioharnstoff und dem Aminhydrochlorid, etwas Triarylguanidinhydrochlorid.

Wir haben vorstehend für die Aminolyse einen Reaktionsmechanismus formuliert, der im folgenden bewiesen werden soll. Zu diesem Zwecke wurde die Aminolyse der Verbindungen III, IV, VIII und IX kinetisch verfolgt.

Das war relativ einfach an Hand des ausgeschiedenen Aminhydrochlorids durchzuführen, wenn man die Bildung des Aminsalszes als direktes Abbild der Disulfidspaltung betrachten konnte, d. h. wenn der Disulfidspaltung

Tabelle 1. N,N'-disubstituierte Thioharnstoffe aus Trichlormethansulfenyl-schwefelverbindungen und Aminen. Die hier erhaltenen Thioharnstoffe und Harnstoffe sind bis auf i) sämtlich in: Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Springer-Verlag Berlin, zitiert *)

Disulfid	Amin	Lösungsmittel	Ausbeute	Schmp.	Summenformel	Analyse	Bemerkungen
II	Anilin	Äther	50%	154 ^{a)}	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S	ber.: C 68,38; H 5,30; N 12,26; S 14,06 gef.: C 68,15; H 5,15; N 12,18; S 14,27	80% Diphenylharnstoff Schmp. = 244 ^o *)
II	p-Toluidin	Äther	50%	177 ^{b)}	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ S	ber.: C 70,28; H 6,28; N 10,92; S 12,52 gef.: C 70,41; H 6,09; N 10,78; S 12,85	76% p-Methyl-Diphenylharnstoff Schmp. = 216 ^o *)
II	p-Anisidin	Äther	50%	186 ^{c)}	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	ber.: C 62,48; H 5,58; N 9,71; S 11,13 gef.: C 62,17; H 5,41; N 9,86; S 11,27	71% p-Methoxy-Diphenylharnstoff Schmp. = 195 ^o *)
II	p-Chloranilin	Äther	nicht isoliert				95% p-Chlor-Diphenylharnstoff Schmp. = 238 ^o *)
II	m-Nitranilin	Äther	nicht isoliert				55% m-Nitro-Diphenylharnstoff Schmp. = 192 ^o *)
III	Anilin	Äther	75%	156 ^{a)}	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S	Mischschmp. = 156 ^o	
IV	Anilin	Äther	85%	155 ^{a)}	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S	Mischschmp. = 156 ^o	
IV	Piperidin	Äther	90%	55 ^{d)}	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ S	ber.: C 62,19; H 9,51; N 13,23; S 15,11 gef.: C 62,34; H 9,39; N 13,20; S 15,22	
IV	Anilin	Benzol	80%	154 ^{a)}	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S	Mischschmp. = 155 ^o	
VIII	Anilin	Äther	76%	155 ^{a)}	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S	Mischschmp. = 156 ^o	
VIII	Piperidin	Äther	88%	55 ^{d)}	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ S	Mischschmp. = 55 ^o	
VIII	o-Phenylendiamin	Äther	60%	303 ^o c)	C ₇ H ₆ N ₂ S	ber.: C 55,99; H 3,99; N 18,64; S 21,37	
VIII	N-Methylanilin	Äther	78%	72 ^o f)	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ S	ber.: C 70,28; H 6,28; N 10,92; S 12,52 gef.: C 70,19; H 6,41; N 11,08; S 12,35	
X	Anilin	C ₂ H ₅ OH	nicht bestimmt	155 ^o a)	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S	ber.: C 68,38; H 5,30; N 12,26; S 14,06 gef.: C 68,23; H 5,30; N 12,52; S 13,98	
X	Anilin	CH ₂ Cl ₂	nicht bestimmt	155 ^o a)	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S	Mischschmp. = 156 ^o	

*) a) 12, 394; I 245; II 227

b) 12, 948; I 426; II 514

c) 13, 480; I 168; II 253

d) 20, 57

e) 24, 119; II 65

f) 12, 420; I 252; II 237

g) 12, 352; I 233; II 207

h) 12, 941; II 512

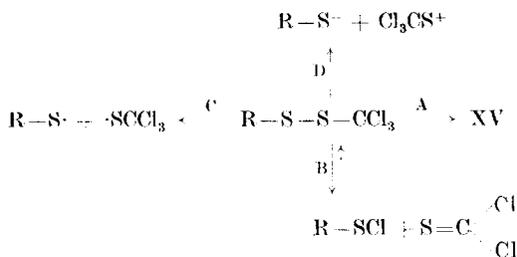
i) T. MURAKAYAMA u. H. NOHTA, J. org.

Chemistry 26, 782 (1961)

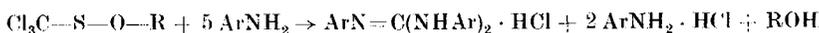
k) 12, 615; II 329

l) 12, 706; II 381

selbst keine langsamere Reaktion mehr folgte. Zunächst mußten alle hier möglichen Reaktionswege in Betracht gezogen werden.



Die Einheitlichkeit und Eindeutigkeit der Produkte — es entstanden fast ausschließlich N,N'-disubstituierte Thioharnstoffe sowie Sulfenylamide — zeigte zunächst, daß das Disulfid stets ionisch gespalten wird, und zwar nach Reaktionsweg A, also entgegengesetzt polarisiert als bei den von J. M. CONNOLLY und G. M. DYSON⁷⁾ beschriebenen Trichlormethan-sulfensäure alkyl- und Arylestern, die mit aromatischen Aminen Triarylguanidine liefern.



Das ist ohne weiteres verständlich: Bei der S-O-Bindung ist der Sauerstoff der eindeutig elektrophilere Partner, wodurch bei der Spaltung der Trichlormethylschwefel-Rest als Kation auftritt. Dagegen hängt die Polyrisation der Disulfide ausschließlich von den Substituenten ab. Da aber der Trichlormethylrest den stärkeren -I-Effekt aufweist, führt die Spaltung zum Trichlormethylmercaptid-Anion. Damit scheidet schon die Wege C und D aus. Weg B, der eine Reaktion 1. Ordnung darstellt, setzt die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Basen-Konzentration und -stärke voraus. Da aber die Reaktionsgeschwindigkeit als von der Basen-Konzentration abhängig gefunden wird (Abb. 1), muß die Reaktion im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von 2. Ordnung sein; und daß dies die Disulfidspaltung und nicht

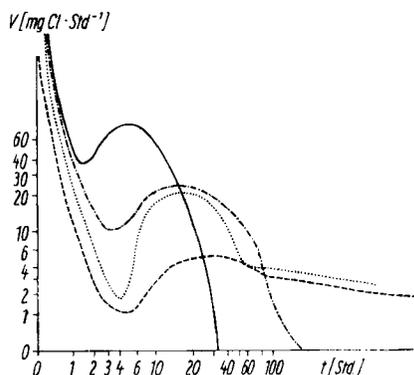


Abb. 1. Aminolyse von 0,01 Mol Trichlormethyl-benzyl-disulfid (IV) (logarithmische Darstellung)
 — in Äther mit 0,1 Mol Anilin (Überschuß)
 ···· in Benzol mit 0,06 Mol Anilin (äquivalente Menge)
 - · - · in Äther mit 0,05 Mol Anilin (Unterschuß)
 - - - in Äther mit 0,055 Mol p-Chloranilin (schwächere Base)

⁷⁾ J. M. CONNOLLY u. G. M. DYSON, J. chem. Soc. London 1935, 679.

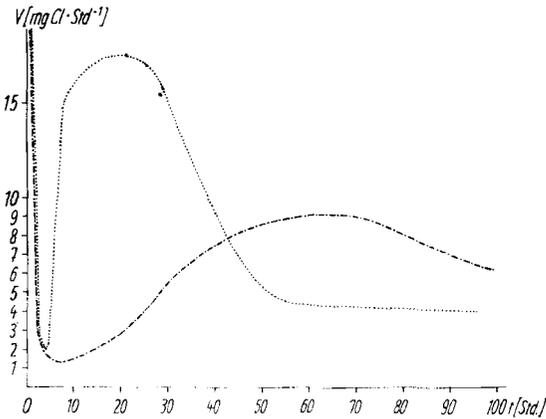


Abb. 2. Aminolyse von 0,01 Mol Trichlormethylbenzyl-disulfid (IV) (lineare Darstellung)

- in Äther mit 0,05 Mol Anilin
- · - · - in Äther mit 0,05 Mol Anilin und 0,06 Mol Dimethylanilin

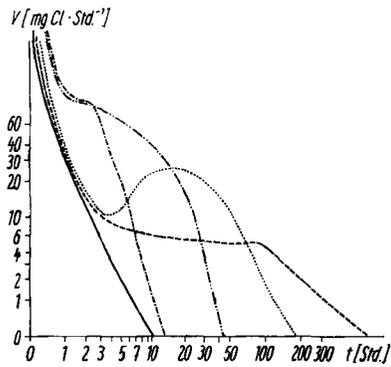


Abb. 3. Aminolyse von 0,01 Mol Trichlormethansulfenyl-schwefelverbindung mit 0,063 Mol Anilin sowie 0,01 Mol Thiophosgen mit 0,05 Mol Anilin (logarithmische Darstellung)

- Thiophosgen
- · - · - Bis(trichlormethansulfenyl)-trithiocarbonat (VIII) (0,005 Mol)
- Trichlormethyl-thiobenzoyl-disulfid (IX)
- Trichlormethyl-benzyl-disulfid (IV)
- - - - Trichlormethyl-phenyl-disulfid (III)

irgendeine Folgereaktion, etwa die des Thiophosgens mit Anilin ist, zeigt die Einwirkung von Anilin auf Thiophosgen selbst. Zudem müßte dann auch die Gesamtgeschwindigkeit bei allen Trichlormethyl-Disulfiden von dem zweiten Rest unabhängig sein, was keineswegs zutrifft (Abb. 3).

Wir werden allerdings später sehen, daß die in Weg B angenommene Dissoziation in diesem Zusammenhang dennoch eine wesentliche Rolle spielt.

Bei dem noch übrigbleibenden Weg A nehmen wir als ersten Schritt die Bildung des Komplexes XV an. Wir konnten nämlich in einem Versuch zeigen, daß bei der Umsetzung von Benzyltrichlormethyl-disulfid mit Anilin durch gleichzeitige Zugabe der wenig stärkeren tertiären Base Dimethylanilin die Reaktion zwar in der gleichen Weise verläuft, die Geschwindigkeit aber auf rund $1/5$ absinkt (Abb. 2). Offenbar bildet Dimethylanilin mit dem Disulfid einen Komplex, der die Annäherung des Anilins verhindert und damit die Reaktion weitgehend blockiert. In einer gesonderten Arbeit haben wir solche Amin-Disulfid-Komplexe experimentell nachgewiesen⁸⁾.

Der weitere Verlauf der Reaktion ist offensichtlich. Senföl kann in der Hauptreaktion nicht als Zwischenprodukt auftreten; denn primäre und sekundäre Amine reagieren ohne Unterschied.

⁸⁾ F. FISCHER u. R. GOTTFRIED, Z. Chem. 5, 226 (1965).

Bei Betrachtung der Aminolyse-Geschwindigkeit der verschiedenen Trichlormethansulfenyl-Schwefelverbindungen zeigt ein qualitativer Vergleich mit den Moleküleigenschaften, daß die Geschwindigkeit der Polarisierbarkeit ungefähr proportional ist (Abb. 3). Außerdem scheinen sterische Einflüsse eine beträchtliche Rolle zu spielen.

Thioacyl-trichlormethyl-disulfide mit ihrer leicht polarisierbaren C=S-Gruppierung reagieren besonders schnell, von diesen wiederum das Bis-(trichlormethansulfenyl)-trithiocarbonat (VIII) am schnellsten. Beim Benzyl-trichlormethyl-disulfid (IV) setzt die benachbarte Methylengruppe der Polarisierung der Disulfidbindung keinen allzu großen Widerstand entgegen, ist jedoch selbst wenig polarisierbar. Das äußert sich in einer gewissen Verringerung der Aminolyse-Geschwindigkeit.

Beim Phenyl-trichlormethyl-disulfid (III) schließlich ist die Polarisierung sehr erschwert, da der Phenylrest selbst einen starken Elektronenzug ausübt. Ob man darüber hinaus von einer Konjugation der Schwefel-Elektronenpaare mit dem Phenylrest sprechen kann, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist die Aminolysegeschwindigkeit hier äußerst gering.

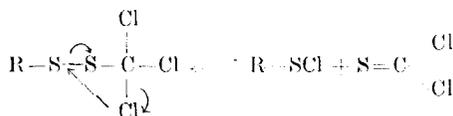
Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im Laufe der Aminolyse mit der Konzentration der Reaktionspartner ab. Bei genau äquivalenten Mengen geht die Geschwindigkeit ebenso wie das Konzentrationsprodukt der Reaktionspartner asymptotisch gegen Null.

Bei einem Anilinüberschuß behält das Konzentrationsprodukt so lange einen endlichen Wert, wie das Disulfid nicht vollständig verbraucht ist; die Geschwindigkeit ist also relativ höher und fällt gegen Ende steil auf Null ab.

Bei einem Anilinmangel schließlich machen Reaktionen zwischen den einzelnen Produkten, etwa zwischen Thiophosgen und Sulfenylamid oder Thioharnstoff, die bei mindestens äquivalenter Aminmenge wegen ihrer Langsamkeit nicht in Erscheinung treten, das Bild recht unübersichtlich.

Schwierig zu verstehen war zunächst der Reaktionsbeginn. Die Aminhydrochlorid-Abscheidung setzt fast augenblicklich mit hoher Geschwindigkeit ein. Innerhalb weniger Minuten sinkt sie auf einen relativ niedrigen Wert ab und steigt dann wieder langsam an. Man sollte also die Anwesenheit einer Chlorverbindung vermuten, die mit Anilin wesentlich schneller reagiert als das Disulfid. Doch weder Destillation der destillierbaren Disulfide noch Auswaschen der Ätherlösungen mit Wasser änderte etwas am Reaktionsverlauf. Nun ist aber eine große Ähnlichkeit zwischen diesem Reaktionsbeginn und der Aminolyse des Thiophosgens zu erkennen (Abb. 3), so daß das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen der Trichlormethansulfenyl-

Schwefelverbindung einerseits und Sulfonylchlorid sowie Thiophosgen andererseits sehr wahrscheinlich wird.



Auch die IR-Spektren zeigen an der für Thiophosgen charakteristischen Stelle, bei 1120 cm^{-1} die Andeutung einer $\text{C}=\text{S}$ -Bande. Wenn solch ein Gleichgewicht wirklich existiert, muß es sich auch von der anderen Seite erreichen lassen, d. h. man muß aus Sulfonylchlorid und Thiophosgen Trichlormethansulfonyl-Schwefelverbindungen darstellen können. Erste Versuche in dieser Richtung sprechen dafür. Wir werden über die Darstellung der wegen verschiedener biologischer Wirkungen interessanten Trichlormethansulfonylverbindungen aus Thiophosgen und Sulfonyl- bzw. anderen Chloriden noch berichten.

Beschreibung der Versuche

1. Bis-(trichlormethansulfonyl)-trithiocarbonat (VIII)

74 g (0,4 Mol) CSCl_4 werden in 100 ml Äther gelöst. Etwa vorhandene HCl wird mit Eiswasser ausgewaschen. Dann tropft man unter Rühren und guter Kühlung (Innentemp. zwischen 0 und $+10^\circ$) die Na_2CS_3 -Lösung in 40–60 Minuten dazu. Abschließend wird noch 10 Minuten gerührt. Die farblose wäßrige Phase wird abgetrennt, die Ätherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther bei höchstens 50° Badtemperatur abdestilliert. Lösungsmittelreste werden unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält eine klare rote Flüssigkeit; Ausbeute 79 g (95% d. Th.).

$\text{C}_3\text{Cl}_6\text{S}_5$ (409,1) ber.: C 8,8; Cl 52,0; S 39,2;
gef.: C 9,11; Cl 51,85; S 39,10.

IR-Spektren: $\text{C}=\text{S}$ -Absorption bei $1089 \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\text{C}-\text{Cl}_3$ -Schwingungen bei $779 \cdot \text{cm}^{-1}$, $789 \cdot \text{cm}^{-1}$, $797 \cdot \text{cm}^{-1}$.
Spur einer $\text{C}=\text{S}$ -Absorption des Triophosgens bei $1121 \cdot \text{cm}^{-1}$.

Trithiocarbonatlösung: 8 g NaOH werden in 20 ml H_2O gelöst und mit H_2S bei 0° gesättigt. Dann werden gleichzeitig unter Rühren 8 g NaOH , gelöst in 10 ml H_2O , und 18 g CS_2 hinzugegeben. Es wird bis zur Auflösung des Schwefelkohlenstoffs gerührt.

2. Trichlormethyl-thiobenzoyl-disulfid (IX)

15,7 g (0,1 Mol) Dithiobenzoesäure werden in einer eiskalten Lösung von 4 g NaOH in 40 ml H_2O aufgenommen. Diese Lösung tropft man bei 0° unter Rühren zu 18,6 g CSCl_4 in 50 ml Äther. Sobald die wäßrige Phase fast farblos ist, wird die Ätherlösung abgetrennt und getrocknet. Nach Entfernung des Äthers unter vermindertem Druck hinterbleibt ein klares tief rotviolettcs Öl. Bei mehrwöchigem Lagern wird es bräunlichrot. Ausbeute 25 g (83% d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3\text{S}_3$ (303,7) ber.: C 31,64; H 1,65; Cl 35,03; S 31,60;
gef.: C 31,65; H 1,81; Cl 36,11; S 30,88.

IR-Spektrum: Die Lage der C=S-Bande läßt sich wegen der Nähe von Aromaten-schwingungen noch nicht genau angeben.

CCl_3 -Schwingungen bei $773 \cdot \text{cm}^{-1}$, $783 \cdot \text{cm}^{-1}$, $797 \cdot \text{cm}^{-1}$.

Das Verschwinden der SH-Bande im Bereich 2550 bis $2600 \cdot \text{cm}^{-1}$ zeigt die vollständige Umsetzung der Dithiosäure.

3. Trichlormethyl-diäthylaminoäthyl-disulfid (X)

a) in Benzol: 6,7 g (0,05 Mol) Diäthylcysteamin in 30 ml Benzol und 9,3 g CSCl_4 in 30 ml Benzol werden bei Raumtemperatur zusammengegeben und umgeschüttelt. Nach einiger Zeit kristallisiert (X) aus. Schmp. 127° (Zers.), Ausbeute 12,8 g (80% d. Th.).

b) in Methylenchlorid: Das CSCl_4 wird in 30 ml Methylenchlorid gelöst. Bei Zugabe des Diäthylcysteamins wird gut mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Da das Salz in Methylenchlorid löslich ist, wird das Lösungsmittel abdestilliert.

Schmp. 127° (Zers.), Ausbeute 95% d. Th.

$\text{LD}_{50} = 20 \text{ mg/kg Maus}$

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{NS}_2$ (319,2) ber.: C 26,36; H 4,73; Cl 44,43; N 4,39; S 20,08;
gef.: C 26,61; H 4,92; Cl 44,18; N 4,61; S 19,81.

4. Chalkon-Mercaptan (XI) ⁸⁾

50 ml Methylenchlorid werden bei 0° mit H_2S gesättigt. Während man weiter H_2S durchleitet, tropft man langsam eine Lösung von 20 g Chalkon (0,1 Mol) in 40 ml Methylenchlorid, die einen Tropfen Triäthylamin enthält, hinzu. Man leitet noch 5 Stunden bei Raumtemperatur H_2S ein und läßt die Lösung mehrere Tage stehen. Bei schwach vermindertem Druck wird auf etwa 50 ml eingengt, und unter Umrühren langsam mit 50 ml Alkohol versetzt. Man erhält farblose Kristalle, Schmp. 106° (Lit. ⁸⁾: 107°); Ausbeute 16–20 g (70–80% d. Th.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{OS}$ (242,3) ber.: C 74,35; H 5,82; S 13,25;
gef.: C 74,81; H 5,86; S 13,06.

5. Trichlormethyl-(Phenyl-phenacyl)-methyl-disulfid (XII)

9,3 g (0,05 Mol) CSCl_4 werden mit 30 ml Methylenchlorid vermischt. Bei -10° tropft man unter Rühren die Lösung von 11,6 g (0,05 Mol) Chalkon-Mercaptan in 30 ml Methylenchlorid langsam dazu. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt, der Rückstand auf Ton abgepreßt. Man erhält kleine farblose Kristalle. Schmp. 93° ; Ausbeute 17,5 g (90% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{OS}_2$ (391,8) ber.: C 49,06; H 3,34; Cl 27,16; S 16,36;
gef.: C 49,83; H 3,53; Cl 26,81; S 15,48.

IR-Spektrum: C=O-Bande: $1685 \cdot \text{cm}^{-1}$

CCl_3 -Schwingungen: $767 \cdot \text{cm}^{-1}$, $784 \cdot \text{cm}^{-1}$, $797 \cdot \text{cm}^{-1}$.

N,N -disubstituierte Thioharnstoffe (vgl. Tabelle):

0,06 bis 0,08 Mol Amin werden in 40 ml Äther gelöst und mit 0,01 Mol Trichlormethansulfenylverbindung (bei VIII 0,004 Mol) tropfenweise versetzt. Zu aromatischen Aminen

⁸⁾ E. FROMM u. H. HUBERT, Liebigs Ann. Chem. **394**, 301 (1912).

kann die Trichlormethansulfenylverbindung schnell zugegeben werden. Bei 1,2-Diaminen tropft man Disulfid- und Amin-Lösung unter Rühren in 30 ml Äther. Diphenyl- und o-Phenylen-Thioharnstoff scheiden sich meist zusammen mit den Hydrochloriden ab oder kurz nach ihnen. Sie sind von diesen mit Wasser leicht zu trennen. Die übrigen Thioharnstoffe erhält man nach Abdestillieren des Äthers und Umkristallisieren aus Alkohol. Von den Sulfenylamiden stammender Schwefel wird aus der heißen Lösung vor dem Auskristallisieren des Thioharnstoffs entfernt.

6. Thiocarben-bis(sulfenylanilid) (XIV)

Bei der Umsetzung von Anilin mit VIII wird der Diphenyl-thioharnstoff, wie oben beschrieben, abgetrennt. Es hinterbleibt eine gelbe Lösung. Nach Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck erhält man ein gelbbraunes festes Produkt, das vorwiegend aus XIV besteht.

Zersetzungspunkt: 110°, Roh-Ausbeute 2,8 g (95% d. Th.).

$C_{13}H_{12}N_2S_3$ (292,4) ber.: S 32,8%;
gef.: S 31,2%.

Bei der Zersetzung entstehen unter Abspaltung von Schwefel und CS_2 geringe Mengen Diphenylthioharnstoff, Schmp. 155°, und Triphenylguanidinhydrochlorid, Schmp. 244°.

Aminolyse von II: Die Diphenylharnstoffe werden durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äthylalkohol, Aceton oder Aceton-Xylol gereinigt. Aus der Mutterlauge erhält man die Thioharnstoffe.

Kinetik: Trichlormethyl-phenyldisulfid (III), Trichlormethyl-benzyl-disulfid (IV) und S-Trichlormethansulfenyl-thiocarbanilsäure (II) werden nach Lit.²⁾ und ³⁾ dargestellt.

Die Aminolysegeschwindigkeiten werden bei 20 °C gemessen. Die Anfangskonzentration beträgt 0,16 Mol $-SCCl_3/l$ Lösungsmittel und je nach Versuch 0,8 bis 1,6 Mol Amin/l, meist 1 Mol/l Lösungsmittel. In jedem Versuch wird 0,01 Mol $-SCCl_3$, gelöst in 63 ml Äther bzw. Benzol, eingesetzt. Die Geschwindigkeitsangabe erfolgt in mg des als Hydrochlorid abgetrennten Chlors je Stunde.

Tharandt, Institut für Pflanzenchemie, Technische Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1964.