

Nach der üblichen²⁾ Aufarbeitung ließen sich die entsprechenden N,N'-ungleich-substituierten Dithiomalonsäurediamide isolieren.

Bei der Umsetzung von I mit m-Cl-Phenylsenföl kristallisierte aus der Reaktionslösung das Natriumsalz des N-Phenyl-N'-m-chlorphenyl-dithiomalonsäurediamids aus. Derartige Metallsalze der N,N'-Diaryl-dithiomalonsäurediamide waren bisher nicht in reiner Form erhalten worden. Alkalimetallsalze der Additionsverbindungen von β -Dicarbonylverbindungen an Isothiocyanate sind hingegen beschrieben³⁾⁴⁾.

N-Aryl-diacetyl-thioacetamide müssen auf Grund der vorliegenden Ergebnisse als Zwischenstufe der Dithiomalonsäurediamidsynthese angesehen werden. Ob die Anlagerung des zweiten Senfölmoleküls sofort an den Verbindungen des Typs I erfolgt, oder erst nach Abspaltung einer Acetylgruppe am N-Aryl-acetessigsäurethioamid vonstatten geht, ist noch ungeklärt. Sicher ist, daß N-Aryl-thioacetamide nicht im Mechanismus auftreten²⁾.

Da Arylthiocyanate mit verschiedenen Kernsubstituenten unterschiedliche Reaktivität aufweisen⁵⁾, sollte es möglich sein, ein Gemisch von Senfölen zu N,N'-ungleich-substituierten Dithiomalonsäurediamiden umzusetzen. Dabei wird in der ersten Reaktionsphase die vorwiegende Addition des Natriumacetylacetons an das reaktivere Senföl unter Bildung der Zwischenverbindung vom Typ I vorausgesetzt.

Wir erhielten durch nacheinander erfolgende bzw. gleichzeitige Zugabe zweier Senföle zu einer Lösung von Natriumacetylaceton in absolutem Äthanol die erwarteten gemischten Dithiomalonsäurediamide (Tab. 1) und bestätigten so die Annahme. Die Ausbeuten dieses Verfahrens liegen in Abhängigkeit von den Kernsubstituenten der Arylsenföle zwischen 44 und 58,5% der Theorie. In der Mehrzahl der Fälle fielen die Verbindungen schon als Rohprodukte gut kristallisiert und in hoher Reinheit, teilweise analysenrein an. Sie kristallisieren als gelbe Nadeln oder Prismen und schmelzen unter Rotfärbung und Zersetzung.

Stärker elektronendrückende Substituenten am Arylrest der Senföle beeinträchtigen die Ausbeuten oder verhindern die Umsetzung ganz. So ergaben die Methoxy-phenylsenföle unter den angewandten Bedingungen im Gemisch mit Phenylsenföl keine isolierbaren Verbindungen. Ebenso versagte die Reaktion beim Einsatz eines Gemisches von Phenylsenföl und Methyl- bzw. Benzylsenföl.

1) IV. Mitt.: G. BARNIKOW u. I. BOETIUS, J. prakt. Chem. [4] **32**, 198 (1966).

2) I. Mitt.: G. BARNIKOW, V. KATH u. D. RICHTER, J. prakt. Chem. [4] **30**, 63 (1965).

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

4) A. MICHAEL, J. prakt. Chem. [2] **35**, 449 (1887), S. RUHEMANN, J. chem. Soc. [London] **93**, 621 (1908); D. E. WORRALL, J. Amer. chem. Soc. **40**, 415 (1918); J. ROSS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3672 (1933); A. D. GRABENKO, P. S. PEL'KIS u. L. N. KULAEVA, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 2248 (1962).

5) C. N. R. RAO u. R. VENKATARAGHAVAN, Tetrahedron [London] **19**, 1509 (1963).

Tabelle 1
N,N'-Aryl-substituierte Dithiomalonsäurediamide



R-	R'-	Farbe und Kristallform	Schmp. °C	Ausb. %	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse		ber./gef. in %
							C	H	
H-	o-CH ₃ -	gelbe Nadelchen	127—128,5	47	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ S ₂	300,45	63,96	5,37	9,38
H-	m-CH ₃ -	gelbe Nadeln	132—132,5	54	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ S ₂	300,45	63,82	5,55	9,48
H-	p-CH ₃ -	lange gelbe Nadeln	128—129	44	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ S ₂	300,45	63,96	5,37	9,38
H-	m-Cl-	sehr kleine gelbe Nadeln	136—137,5	56	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ S ₂	320,87	64,15	5,55	9,46
m-Cl-	o-CH ₃ -	gelbe Nadelchen	128—129	55	C ₁₆ H ₁₆ ClN ₂ S ₂	334,90	63,96	5,37	9,33
m-Cl-	m-CH ₃ -	gelbe Nadeln	141—142	58,5	C ₁₆ H ₁₆ ClN ₂ S ₂	334,90	64,14	5,29	9,54
m-Cl-	p-CH ₃ -	gelbe Nadeln	146—147	53	C ₁₆ H ₁₆ ClN ₂ S ₂	334,90	56,15	4,08	8,73
m-CH ₃ -	p-CH ₃ -	gelbe Nadeln	117,5—118,5	44,5	C ₁₇ H ₁₃ N ₂ S ₂	314,48	56,45	4,09	8,69
							57,38	4,52	8,37
							57,04	4,49	8,24
							57,38	4,52	8,37
							57,62	4,65	8,58
							57,38	4,52	8,37
							57,25	4,54	8,29
							64,93	5,77	8,91
							65,35	5,87	8,46

Nebenprodukte, insbesondere die N,N'-gleichartig-substituierten Dithiomalonsäurediamide wurden nicht gefunden. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen²⁾ wurden keine N-Aryl-thiocarbamidsäureester als Nebenprodukt beobachtet. Wir fanden, daß die Menge des bei der Umsetzung gebildeten Thiourethans vom Wassergehalt des verwendeten Äthanol abhängt und durch Verarbeiten sehr reinen Äthanol auf ein Minimum reduziert werden kann.

Beschreibung der Versuche⁶⁾

N-Phenyl-N'-o-tolyl-dithiomalonsäurediamid

Zu einer Lösung von 0,115 g Natrium (0,005 Mol) in 15 ml absolutem Äthanol werden 1,17 g (0,005 Mol) Diacetyl-thioacetanilid zugegeben und nach Auflösung 0,75 g (0,005 Mol) o-Tolylsenföl addiert. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird in Wasser gegossen und der ausfallende gelbe Niederschlag nach 24 Stunden abgetrennt. Ausbeute 1,3 g, 87% d. Th. Gelbe Nadeln aus Äthanol. Schmp. 127–128,5 °C, unter Rotfärbung. Die Rotfärbung tritt hier wie bei den meisten Dithiomalonsäurediamiden erst gegen Ende des Schmelzvorganges auf. Einige Substanzen täuschen deshalb bei Beobachtung im Schmelzpunktsapparat nach THELE einen höheren Schmelzpunkt vor. Für N-Phenyl-N'-o-tolyl-dithiomalonsäurediamid z. B. Schmp. 132–133 °C.

$C_{16}H_{16}N_2S_2$ (300,45) ber.: C 63,96; H 5,37; N 9,33;
gef.: C 64,36; H 5,42; N 9,53.

N-Phenyl-N'-m-chlorphenyl-dithiomalonsäurediamid

Aus 0,01 Mol Diacetyl-thioacetanilid und 0,01 Mol m-Cl-Phenylsenföl in 30 ml absolutem Äthanol analog vorstehender Vorschrift. Aus der Reaktionslösung fallen gelbe Kristalle des Natriumsalzes aus. Ausbeute 0,45 g, 13,1% d. Th. Gelbe Kristalle aus 98% Äthanol. Schmp. 113–114,5 °C.

$C_{15}H_{12}ClN_2S_2$ (342,86) ber.: C 52,55; H 3,53; N 8,17;
gef.: C 53,00; H 3,54; N 8,43.

Durch Lösen des Salzes in Wasser und Ansäuern erhält man das Thioamid. Gelbe Nadeln aus absolutem Äthanol. Schmp. 136–137,5 °C. Unter Rotfärbung. Nach THELE, Schmp. 141–142 °C.

$C_{15}H_{13}ClN_2S_2$ (320,87) ber.: C 56,15; H 4,08; N 8,73;
gef.: C 56,13; H 4,00; N 8,74.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der in Tab. 1 aufgeführten N,N'-Diaryl-dithiomalonsäurediamide

Zu einer Lösung von 0,23 g (0,01 Mol) Natrium in 20 ml absolutem Äthanol addiert man 1 g (0,01 Mol) Acetylaceton. Nach wenigen Minuten wird eine Lösung zweier Senföle in 30 ml absolutem Äthanol, die von jedem Senföl 0,01 Mol enthält, zugegeben und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Lösung verfärbt sich von gelb

⁶⁾ Die Schmelzpunkte wurden mit einem BOËRRUS-Heizmikroskop bestimmt; sie sind korrigiert.

nach orange. Man füllt mit Wasser auf 200 ml auf und läßt erneut 20 Stunden stehen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus absolutem Äthanol oder Benzol umkristallisiert.

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Mai 1965.