

Kondensationen mit halogenierten Aldehyden. Mitt. X^{1a}: α -Thienylrhodanid und Chloral.

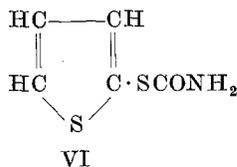
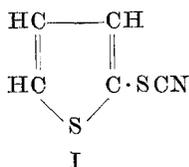
Von
R. Riemschneider.²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

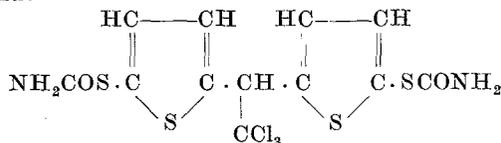
(Eingelangt am 3. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Durch Abbau- und Syntheseversuche wird ermittelt, daß α -Thienylrhodanid (I) und Chloral in Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter Bildung von N,N'-[β,β,β -Trichlor-äthyliden]-bis-[thienyl-(2)-mercaptan-S-carbonsäureamid] (IV) miteinander reagieren.

Bei der Umsetzung von 2 Mol α -Thienylrhodanid (I)³ und 1 Mol Chloral in konz. Schwefelsäure bei 0° und anschließender Eiswasser-



behandlung entsteht ein bei 176 bis 178° u. Zers. schmelzendes Produkt C₁₂H₉O₂N₂S₄Cl₃ (II), für das die Konstitutionsformeln III bis V zu diskutieren sind:



III: 5,5'-[β,β,β -Trichlor-äthyliden]-bis-[thienyl-(2)-mercaptan-S-carbonsäureamid].

¹ a) Mitt. IX: J. Amer. Chem. Soc. **74** (im Druck seit 12. I. 1953); Mitt. VIII: Mh. Chem. **84** (im Druck seit 26. II. 1952). — b) Mitt. II: Pharmazie **4**, 460 (1949). — c) Mitt. V: Z. Naturforsch. **7 b**, 277 (1952).

² Anschrift des Verfassers: Doz. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ R. Riemschneider, Mitt. Physiol. chem. Inst. **R 30**, Febr. 1949.

daß aus α -Thienylrhodanid und Chloral III entsteht, trifft auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit nicht zu.

Das aus α -Thienylrhodanid und Chloral bzw. N-[α -Oxy- β,β,β -trichlor-äthyl]-thiocarbaminsäure-S- α -thienylester im molaren Verhältnis 2 : 1 bzw. 1 : 1 synthetisierte N,N'-[β,β,β -Trichlor-äthyliden]-bis-[thienyl-(2)-mercaptan-S-carbonsäureamid] (IV) und das Kondensationsprodukt IX zeigten ebenso wie die früher untersuchten Analogen von IV und IX^{1b,c} im Petrischalenfilm- bzw. -filtertest gegen *Drosophila melanogaster* M. und *Calandra granaria* L. keine insektizide Wirksamkeit.

Anmerkung: Für Verbindungen vom Typ IV gebrauchen wir synonym die Bezeichnungen: N,N'-[β,β,β -Trichlor-äthyliden]-bis-[R-mercaptan-S-carbonsäureamide] (nach *Beilstein*-Institut) und β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[S-R-thiocarbamido]-äthane (nach d. Chem. Zbl.). Das Kondensationsprodukt IV kann demnach auch β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[S-(α -thienyl)-thiocarbamido]-äthan genannt werden.

Experimenteller Teil.

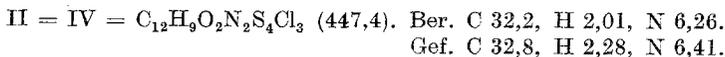
α -Thienylthiocarbamat [Monothiocarbaminsäure-S- α -thienylester (VI)] aus α -Thienylrhodanid (I).

1,41 g (0,01 Mol) I vom Sdp.₇ 100^{o7} werden unter Schütteln bei 0° langsam in 10 ccm 94%ige Schwefelsäure eingetropft. Nach 10stünd. Stehen bei 0° wird auf 60 g fein zerstoßenes Eis gegossen und das Reaktionsprodukt mit wenig Eiswasser gewaschen. Umkristallisation aus Pentan führt zu VI vom Schmp. 118 bis 120°.

Diese Vorschrift ist der in Fußnote 3 zitierten Arbeit entnommen. Eine allgemeine Vorschrift zur Umwandlung aromatischer Rhodanide in Thiocarbamate [Monothiocarbaminsäure-S-ester] haben wir bereits an anderer Stelle^{4a} veröffentlicht.

Kondensation von α -Thienylrhodanid (I) mit Chloral (X).

In eine Mischung von 1,5 g (0,01 Mol) X und 6 ccm 94%iger Schwefelsäure werden unter Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz innerhalb 40 Min. 3,1 g (0,022 Mol) I vom Sdp.₇ 100^{o7} eingetragen. Nach weiteren 4 Stdn. wird das Reaktionsgemisch auf 100 g fein zerstoßenes Eis gegossen, gewaschen und im Vak. getrocknet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester erhielten wir 1,4 g II = N,N'-[β,β,β -Trichlor-äthyliden]-bis-[thienyl-(2)-mercaptan-S-carbonsäureamid] (IV) vom Schmp. 176 bis 178° (Zers.)⁸.



⁷ Aus α -Chlorquecksilber(II)-thiophen vom Schmp. 181 bis 182° und Rhodan. Vgl. l. c. Fußnote 3. — Inzwischen sind von *E. Cherbuliez* u. Mitarb. (l. c. Fußnote 6) mehrere Vorschriften zur Gewinnung von I veröffentlicht worden.

⁸ Nach *E. Cherbuliez* und *C. Giddey*, l. c. Fußnote 6, schmilzt II bei 175 bis 178°.

Ähnliche Arbeitsvorschriften haben wir bereits in den in Fußnote 1b und 1c zitierten Mitteilungen veröffentlicht.

Einwirkung von Alkali auf das aus α -Thienylrhodanid und Chloral erhaltene Kondensationsprodukt (II = IV).

0,3 g II vom Schmp. 176 bis 178° (Zers.) in 30 ccm Äthanol werden mit einem geringen Überschuß 8%iger alkohol. Kalilauge versetzt. Dann wird tropfenweise Eisessig bis zur schwach sauren Reaktion hinzugegeben. Bei Zugabe 2%iger essigsaurer alkohol. Bleiacetatlösung fällt das Bleisalz des α -Thienylmercaptans aus, das abgesaugt und mit Äthylalkohol gewaschen wird.

$C_8H_6S_4Pb$ (437,2). Ber. C 22,0, H 1,37, Pb 47,3.
Gef. C 21,8, H 1,44, Pb 47,2.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.