

## Kondensationen mit halogenierten Aldehyden. Mitt. X<sup>1a</sup>: $\alpha$ -Thienylrhodanid und Chloral.

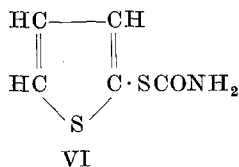
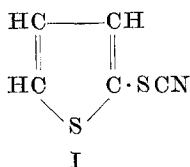
Von  
**R. Riemschneider.**<sup>2</sup>

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

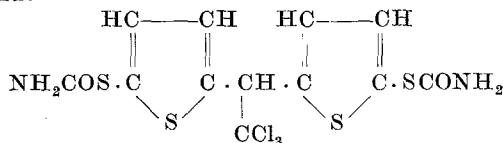
(Eingelangt am 3. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

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

Bei der Umsetzung von 2 Mol  $\alpha$ -Thienylrhodanid (I)<sup>3</sup> und 1 Mol Chloral in konz. Schwefelsäure bei 0° und anschließender Eiswasser-



behandlung entsteht ein bei 176 bis 178° u. Zers. schmelzendes Produkt C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> (II), für das die Konstitutionsformeln III bis V zu diskutieren sind:

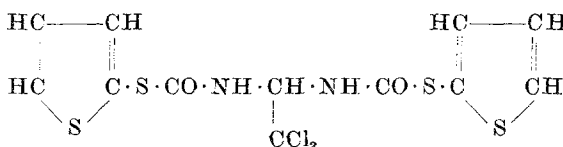


III: 5,5'-[ $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor-äthyliden]-bis-[thienyl-(2)-mercaptan-S-carbonsäureamid].

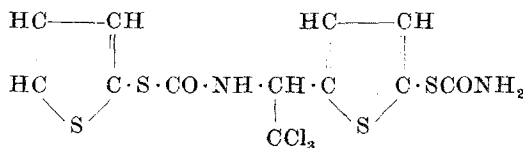
<sup>1</sup> a) Mitt. IX: J. Amer. Chem. Soc. **74** (im Druck seit 12. I. 1953); Mitt. VIII: Mh. Chem. **84** (im Druck seit 26. II. 1952). — b) Mitt. II: Pharmazie **4**, 460 (1949). — c) Mitt. V: Z. Naturforsch. **7 b**, 277 (1952).

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

<sup>3</sup> R. Riemschneider, Mitt. Physiol. chem. Inst. **R 30**, Febr. 1949.



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

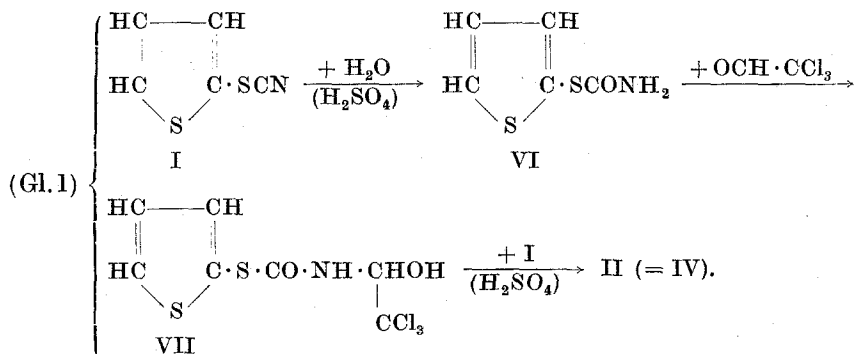


V: {β,β,β-Trichlor-α-[α'-carbamoylmercapto-α-thienyl]-äthyl}.thiocarbaminsäure-S-α-thienylester.

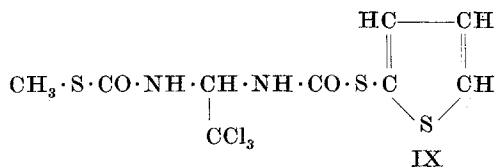
Zur Entscheidung zwischen Formel III und IV bzw. V haben wir zunächst das reaktive Verhalten von II untersucht: II zeigte gegenüber alkoholischer Kalilauge und sogar gegenüber siedendem Alkohol eine außerordentlich geringe Stabilität. Bereits bei kurzzeitiger Einwirkung von Alkali auf II trat tiefgreifende Zersetzung ein, wie sie für Verbindungen vom Typ III („DDT-Körper“) im allgemeinen nicht zu beobachten ist. Bei der Identität von II mit III müßte die Alkalibehandlung von II unter Abspaltung von 1 Mol HCl zu einer Äthylenverbindung führen, allerdings nicht zu dem III entsprechenden 5,5'-[β,β-Dichlor-äthylen]-bis-[thienyl-(2)-mercaptan-S-carbonsäureamid], sondern zum Dimercapto-Derivat, da SCONH<sub>2</sub>-Gruppen unter dem Einfluß von Alkali sehr leicht in SH-Gruppen übergehen. Das auf Grund dieser Überlegungen zu erwartende 5,5'-[β,β-Dichlor-äthylen]-bis-[thienyl-(2)-mercaptan] oder -Derivate erhielten wir jedoch bei der Alkalibehandlung von II in keinem Falle. Die Einwirkung von verdünntem alkoholischem Alkali auf II oder kurzes Kochen von II mit Äthanol führte sofort zum α-Thienylmercaptan, das aus schwach essigsaurer Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung als gelbes Bleimercaptid, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S<sub>4</sub>Pb, gefällt wurde. Dieses Verhalten von II ist nur mit Formel IV oder V, nicht aber III in Einklang zu bringen. — Die Tatsache, daß II aus Acetylierungsversuchen unverändert hervorging, spricht gegen Formel III und V: Nur Iminoverbindungen wie IV sind schwer oder gar nicht zu acetylieren. Gegen die Anwesenheit von einer oder zwei SCONH<sub>2</sub>-Gruppen in II, also gegen Formel V und III, läßt sich weiter anführen, daß α-Thienylthiocarbamat (VI) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure nicht mit Chloral unter Bildung von II reagiert.

Durch eine zweite Synthese [Gl. (1)] konnte die Konstitution von II endgültig festgelegt werden: Der beim Zusammenschmelzen von Chloral und α-Thienylthiocarbamat (VI)<sup>3, 4</sup> im molaren Verhältnis 1 : 1 erhaltene

N-[ $\alpha$ -Oxy- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthyl]-thiocarbaminsäure-S- $\alpha$ -thienylester (VII) reagiert in der Kälte mit  $\alpha$ -Thienylrhodanid (I)<sup>3</sup> in konz. Schwefelsäure und anschließender Eiswasserbehandlung<sup>5</sup> ebenfalls unter Bildung von II.



Dieses Ergebnis schließt die Identität von II mit III abermals aus. Gegen Formel V spricht außer den bereits angeführten Argumenten, daß sowohl aus N-[ $\alpha$ -Oxy- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthyl]-thiocarbaminsäure-S- $\alpha$ -thienylester (VII) und Methylrhodanid als auch aus N-[ $\alpha$ -Oxy- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthyl]-thiocarbaminsäure-S-methylester (VIII) und  $\alpha$ -Thienylrhodanid (I) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure nur ein einziges Reaktionsprodukt, und zwar Verbindung IX, erhalten wurde.



Nur gegen Formel IV lassen sich keine Einwände erheben. Im Einklang mit der Identität II und IV steht ferner die Tatsache, daß die in früheren Arbeiten aus Rhodaniden und Chloral bzw. N-[ $\alpha$ -Oxy- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthyl]-thiocarbaminsäure-S-R-estern synthetisierten Kondensationsprodukte ebenfalls dem Typ IV angehören. Die 1949 über die Kondensation von Arylrhodaniden und Chloral gemachten Angaben<sup>1b</sup> haben also auch für I und -Derivate Gültigkeit, soweit diese nicht von konz. Schwefelsäure angegriffen werden.

Die kürzlich von *E. Cherbuliez* und *C. Giddey*<sup>6</sup> vertretene Annahme,

<sup>4</sup> Aus  $\alpha$ -Thienylrhodanid durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure und anschließende Hydrolyse. Über diese Reaktion vgl. besonders: a) *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5905 (1951); b) *Chim. e ind. (Milano)* **34**, 353 (1952); c) *Mh. Chem.* **84**, 313 (1953) und l. c. Fußnote 1b.

<sup>5</sup> Über analoge Umsetzungen vgl. l. c. Fußnote 1c.

<sup>6</sup> *Helv. Chim. Acta* **35**, 162 (1952).

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

Das aus  $\alpha$ -Thienylrhodanid und Chloral bzw. N-[ $\alpha$ -Oxy- $\beta,\beta,\beta$ -trichlor-äthyl]-thiocarbaminsäure-S- $\alpha$ -thienylester im molaren Verhältnis 2 : 1 bzw. 1 : 1 synthetisierte N,N'-[ $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor-äthyliden]-bis-[thienyl-(2)-mercaptan-S-carbonsäureamid] (IV) und das Kondensationsprodukt IX zeigten ebenso wie die früher untersuchten Analogen von IV und IX<sup>1b,c</sup> 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'-[ $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor-äthyliden]-bis-[R-mercaptan-S-carbonsäureamide] (nach *Beilstein*-Institut) und  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[S-R-thiocarbamido]-äthane (nach d. Chem. Zbl.). Das Kondensationsprodukt IV kann demnach auch  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[S-( $\alpha$ -thienyl)-thiocarbamido]-äthan genannt werden.

### Experimenteller Teil.

*$\alpha$ -Thienylthiocarbamat [Monothiocarbaminsäure-S- $\alpha$ -thienylester (VI)] aus  $\alpha$ -Thienylrhodanid (I).*

1,41 g (0,01 Mol) I vom Sdp.<sub>7</sub> 100<sup>o7</sup> 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<sup>4a</sup> veröffentlicht.

*Kondensation von  $\alpha$ -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.<sub>7</sub> 100<sup>o7</sup> 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'-[ $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor-äthyliden]-bis-[thienyl-(2)-mercaptan-S-carbonsäureamid] (IV) vom Schmp. 176 bis 178° (Zers.)<sup>8</sup>.

II = IV = C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> (447,4). Ber. C 32,2, H 2,01, N 6,26.  
Gef. C 32,8, H 2,28, N 6,41.

<sup>7</sup> Aus  $\alpha$ -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.

<sup>8</sup> 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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.