

# Über einige Derivate der Trithiokohlensäure\*

Von

**J. Schurz und W. Armbrüster**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Dezember 1961)

Es werden die Umsetzungsprodukte von Trithiokohlensäure und Äthylenchlorhydrin sowie Tetramethylenchlorid beschrieben. Während für das erste eine ringförmige Struktur sichergestellt wird, kann für das zweite nur die Annahme einer Halbestruktur gemacht werden. Die UV- und UR-Spektren werden angegeben.

Im Zuge von Arbeiten über die Reaktion der technischen Viskose mit Halogenfettsäure-Derivaten wurde gefunden, daß auch die Trithiokohlensäure (TTK) mit diesen Stoffen reagiert, und es konnten einige Produkte hergestellt werden<sup>1</sup>. In der Folge untersuchten wir weitere Umsetzungen von Halogenverbindungen, und zwar mit Viskose<sup>2</sup>, mit Natriumsulfid<sup>3</sup> — wobei Derivate der Thiodiglykolsäure erhalten wurden — und auch mit Trithiocarbonat. Wir haben diese Studien noch nicht abgeschlossen; in dieser Arbeit soll über einige bisher erhaltenen Resultate kurz berichtet werden.

## Umsetzung mit Äthylenchlorhydrin

Schon früher hatten wir gefunden, daß bei der Umsetzung von Viskose mit Äthylenchlorhydrin in alkalischer Lösung auch das Begleitprodukt, das Natriumtrithiocarbonat, in Reaktion tritt, wobei es zur Bildung eines gelben Öles mit stechendem Geruch kommt, das mit Äther extrahiert

\* Herrn Prof. Dr. A. Zinke zum 70. Geburtstag mit den besten Wünschen gewidmet. Mit den Autoren entbieten alle Angehörigen des Institutes für physikalische Chemie der Universität Graz dem Jubilar die herzlichsten Wünsche. Der Vorstand des Institutes: O. Kratky.

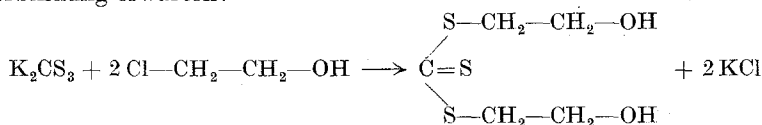
<sup>1</sup> J. Schurz, Das Papier **9**, 333 (1955); vgl. J. Schurz, D. B. Pat. 1 041 741.

<sup>2</sup> J. Schurz, Das Papier **10**, 402 (1956).

<sup>3</sup> J. Schurz und G. Kromer, Chem. Ber. **88**, 1631 (1955).

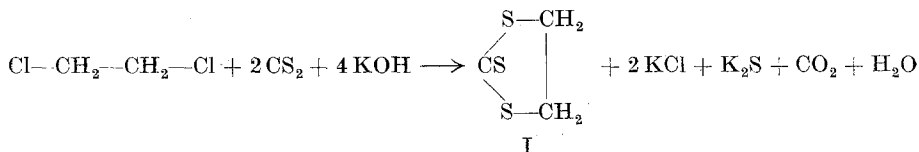
wurde. Das UV-Spektrum des Ätherrückstandes besitzt ein Maximum, welches bei  $3155 \text{ mm}^{-1}$  liegt, anschließend einen Haltepunkt; schließlich fällt die Kurve ab, um bei  $4000 \text{ mm}^{-1}$  wieder anzusteigen. Ohne Zweifel liegt hier ein Gemisch aus Natriumtrithiocarbonat und dem entstandenen Trithiokohlensäureester vor. Wir versuchten nun, die Substanz rein darzustellen. Dazu wurden zu einer wässrigen Kaliumtrithiocarbonatlösung portionsweise Äthylenchlorhydrin zugesetzt, wobei nach wenigen Minuten heftige Reaktion unter starker Erwärmung eintrat.

Die Isolierung des Reaktionsproduktes bereitete große Schwierigkeiten. Aus Literaturangaben für ähnliche Substanzen war zu entnehmen, daß es sich um eine leicht zersetzliche Verbindung handelt, so daß die Isolierung im Vakuum erfolgen mußte. UV-Aufnahmen des gelben Öles in Alkohol zeigten das charakteristische Maximum bei  $3155 \text{ mm}^{-1}$ , daneben ein Minimum bei  $3781 \text{ mm}^{-1}$ . Es konnte angenommen werden, daß es sich um das analoge Produkt handelt, wie es bei der Umsetzung von Äthylenchlorhydrin mit dem Begleitprodukt der Viskose, dem Natriumtrithiocarbonat, auftritt. Nach dem Reaktionsschema sollte man folgende Verbindung erwarten:



Molekulargewichtsbestimmungen am Öl nach der Methode von *Rast* ergaben stets zu niedere Werte ( $M = 126-138$ , ber. 198,31).

Aus älteren Literaturangaben über die Herstellung von Alkyltrithiocarbonaten der „N. V. de Bataafsche Petroleum Mig, Den Haag, Holland“<sup>4</sup> konnte entnommen werden, daß Glykole, Glykolate, Alkylhalogenide oder Alkylenoxyde in Gegenwart von Wasser mit Schwefelkohlenstoff und Alkali umgesetzt werden können, entsprechend der Gleichung:



Dabei sollte ein Reaktionsprodukt (I) erhalten werden, das in Form von gelben Nadeln auftritt und einen Schmelzpunkt von  $39^\circ \text{C}$  aufweist. Da die Möglichkeit bestand, daß sich mit dem Äthylenchlorhydrin ebenfalls die Ringverbindung bilden könnte, wurde neuerlich die Umsetzung von Kaliumtrithiocarbonat mit Äthylenchlorhydrin wiederholt. Diesmal wurde die Reaktion unter Eiskühlung vorgenommen und das erhaltene

<sup>4</sup> Brit. P. 496 290 (1938); Chem. Zbl. 1939, I, 2294.

Reaktionsgemisch im Vakuum vom Wasser befreit. Nach Stehenlassen über Nacht kristallisierten gelbe Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol löslich sind und aus wenig Methanol umkristallisiert werden können. Die Elementaranalyse des gelben Produktes (ausgeführt von Dr. *Limontschew*, dem wir dafür herzlich danken) ergab C 26,28%; H 2,35% ( $C_3H_4S_3$ . Ber. C 26,44; H 2,97), so daß es sich um die Ringverbindung (I), den Dimethylentrithiokohlensäureester handeln dürfte. Dies wird weiterhin erhärtet durch die Molekulargewichtsbestimmung (*Rast*) (Gef. 137—139; Ber. 136,25). Damit dürfte die Struktur I für die gelben Nadeln erwiesen sein.

Dieselbe Substanz soll durch den Umsatz von TTK mit Äthylenchlorid und mit Glykol erhalten werden<sup>4</sup>. Wir haben diese Reaktionen nach den Angaben der Literatur nachgearbeitet und mit Äthylenchlorid eine Verbindung erhalten, die dem Reaktionsprodukt aus TTK und Äthylenchlorhydrin völlig entsprach. Der Schmelzpunkt wurde in allen Fällen zu 35° gefunden. Das UV-Absorptionsspektrum der gereinigten Substanz ist in Abb. 1 dargestellt. Eine Umsetzung mit Glykol (am Wasserbad unter Rückfluß oder durch tagelanges Stehen des Reaktionsgemisches) konnten wir nicht erzielen, so daß diese Herstellungsmethode von I keine positiven Resultate erbrachte.

Vielleicht wird das Verhalten des Glykols gegenüber Trithiocarbonat leichter verständlich, wenn man die Arbeiten von *Berl* und *Bitter*<sup>5</sup> sowie von *Heuser* und *Schuster*<sup>6</sup> über die Xanthogenierung von niedermolekularen, mehrwertigen Alkoholen berücksichtigt. Die angeführten Autoren fanden, daß bei mehrwertigen Alkoholen die Reaktionsfähigkeit am höchsten ist,

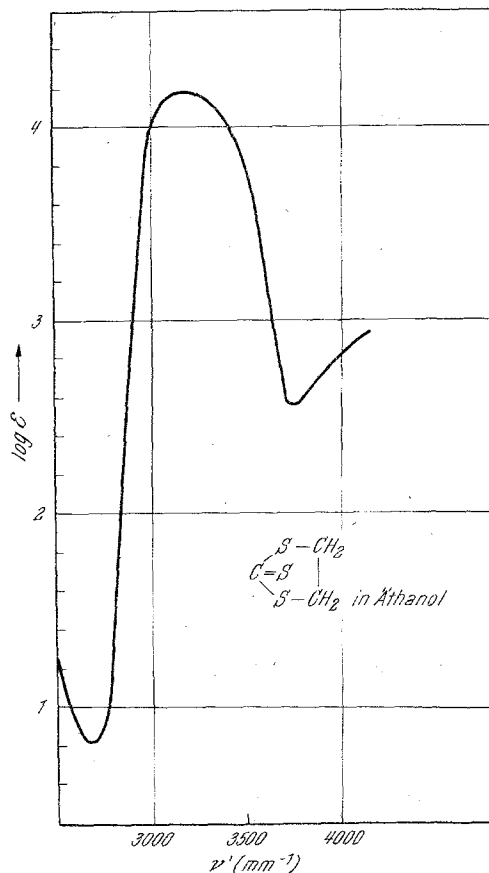


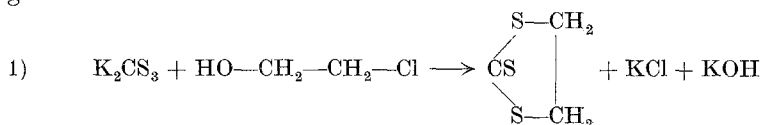
Abb. 1. UV-Absorptionsspektrum von Dimethylentrithiokohlensäureester (I), gelöst in Alkohol

<sup>5</sup> E. Berl und J. Bitter, *Cellulosechem.* 7, 137 (1926).

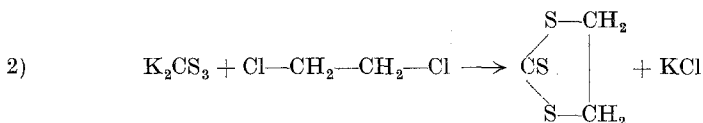
<sup>6</sup> E. Heuser und M. Schuster, *Cellulosechem.* 7, 17 (1926).

wenn alle Hydroxylgruppen bis auf eine durch andere Gruppen blockiert sind. Glykolmonomethyläther und Glycerindimethyläther können leicht in Xanthogenate umgewandelt werden, während die Xanthogenierung des Glykols nur unter Druck, die des Glycerins überhaupt nicht gelingt.

Unterzieht man die einzelnen Reaktionen, die zur Bildung des cyclischen Esters führen, einer kritischen Betrachtung, so kann folgendes festgehalten werden:



Diese Reaktion erfolgt in wenigen Augenblicken, ist stark exotherm und muß am Rückflußkühler unter Eiskühlung erfolgen.



Die Umsetzung erfolgt als endotherme Reaktion am Rückflußkühler und ist eine Zeitreaktion.

3. Mit Glykol kann unter normalen Bedingungen keine Reaktion beobachtet werden.

#### Umsetzung mit Tetramethylenchlorid

Die Umsetzung von TTK mit Tetramethylenchlorid wurde unter starker Wärmezuführung am Rückflußkühler heterogen bei 100—105° C durchgeführt; die Reaktionsdauer betrug 2½—3 Stdn. Die orangefarbene wässrige Lösung des Kaliumtrithiocarbonats entfärbt sich zunächst; nach einiger Zeit kann man eine auftretende Gelbfärbung der Tetramethylenchloridschicht beobachten, die eine erfolgte Reaktion anzeigt. Schließlich wird die organische Schicht tiefgelb gefärbt, und die Reaktion wurde abgebrochen.

Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde im Scheidetrichter vom überschüssigen, nicht umgesetzten Tetramethylenchlorid abgetrennt, während der blaßgelbe Niederschlag mit heißem Äthanol extrahiert und umkristallisiert wurde. Die blaß- bis hellgelben Blättchen sind löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Dioxan und Dimethylsulfoxyd, unlöslich in Aceton und Äther.

Die UV-Absorptionsaufnahmen wurden in Wasser, Äthanol, Methanol und Dimethylsulfoxyd durchgeführt, das erhaltene UV-Spektrum deutete auf einen Halbester hin (Abb. 2). Bekanntlich besitzen die Halbester zwei nebeneinander liegende Maxima und sind gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich, was auch in unserem Fall beobachtet wurde. In Abb. 2

findet man die Maxima in Dimethylsulfoxyd bei 339  $m\mu$  und 298,5  $m\mu$ , die Minima liegen bei 317 und 274  $m\mu$ .

Da die Beilsteinprobe negativ ausfiel, aber anorganische Reste nachgewiesen werden konnten, mußte berücksichtigt werden, daß das Kaliumtrithiocarbonat laugenhaltig ist, so daß es zur Verseifung des endständigen Cl-Atoms unter Ausbildung der OH-Gruppe kommen kann.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan ergaben Werte von 220 bis 239. Für die Bestimmung nach *Rast* konnte kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden. Die hellgelben Blättchen zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 185° C tritt Verfärbung nach Hellbraun ein, bei 210—215° C wird die Substanz rosa. Auch bei allen bisher bekannten analogen Halbestern findet man, wie aus Literaturangaben entnommen werden kann, keinen definiert scharfen Schmelzpunkt.

Die Elementaranalyse, die von Fr. Doz. M. Sobotka durchgeführt wurde, ergab: C = 19,93%; H = 3,68% und S = 37,60% ( $C_5H_9OS_3K$ . Ber. C 27,3; H 4,1; S 43,6).

Weiters wurde in unserem Institut eine UR-Aufnahme des gelben Produktes gemacht (Abb. 3). Wir finden hier keine H—S-Bande, wie zu erwarten. Jedoch sehen wir Bandensysteme bei 14—15  $\mu$ , die vielleicht der Gruppierung —O—S— zuzuschreiben sind. Die sehr starken Banden bei etwa 10 und bei 11,8—12  $\mu$  können nicht gedeutet werden. Bei etwa 7,1 und 7,7  $\mu$  finden wir mittelstarke Banden, die offenbar dem C=S-Chromophor angehören. Daneben finden wir noch die HO-, die —CH<sub>2</sub>-Valenz- (schwach) und die CH-Deformationsbande (schwach). Nicht deutbar scheint die stark ausgeprägte Bande bei 6,1  $\mu$ .

Nach all diesen Resultaten vermuten wir, daß es sich bei dieser Verbindung um das Kaliumsalz des Halbesters handelt (II). Dies muß noch eindeutig bewiesen werden. Dagegen halten wir die Struktur (I)

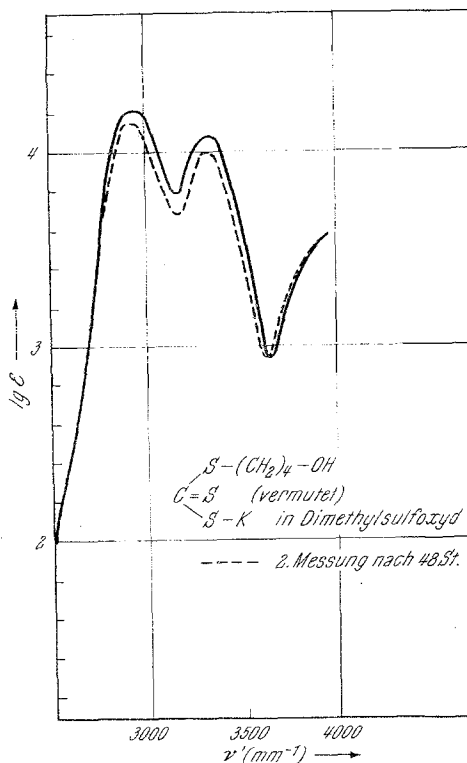
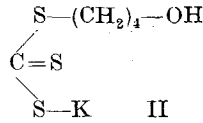


Abb. 2. UV-Absorptionsspektrum des Reaktionsproduktes aus TTK und Tetramethylenchlorid, gelöst in Dimethylsulfoxyd

für das Umsetzungsprodukt aus TTK und Äthylenchlorhydrin für gesichert.



Anhang: Kaliumsalz der Trithiokohlensäure.

Eine Lösung von 100 g KOH in 300 ml Wasser wird unter gelindem Erwärmen (40° C) mit H<sub>2</sub>S gesättigt (ungefähr 24 Stunden aus einem Kipp ein-

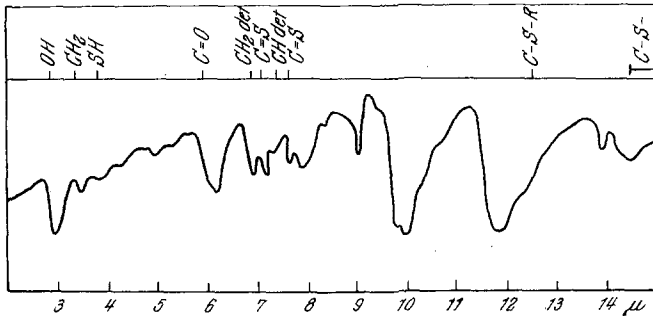


Abb. 3. UR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus TTK und Tetramethylenchlorid (Pulver in KBr-Pille)

leiten) und filtriert; anschließend werden vorsichtig 100 g KOH hinzugefügt. Das sich stark erhitzende Gemisch wird auf 40° C abgekühlt, mit 135 g CS<sub>2</sub> versetzt und geschüttelt.

Auf Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Liter 95proz. Äthanol scheidet sich eine rote Flüssigkeit ab, die 75% Kaliumtrithiocarbonat enthält. Durch Eindampfen im Vakuum erhält man daraus die feste Form, die gegen Luftsauerstoff weit weniger empfindlich ist als die Lösungen. Man bewahrt das Kaliumtrithiocarbonat kühl und im Dunkeln auf.