

Über Darstellung und Eigenschaften einiger cyclischer und polymerer Trithiokohlensäureester

Von

D. Braun und **M. Kiessel**

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Dezember 1964)

Durch direkte Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit aliphatischen oder araliphatischen Dithiolen in Gegenwart von tertiären Aminen und Blei(II)-Ionen lassen sich in einem Reaktionsschritt je nach der Zahl der Kohlenstoffatome zwischen den Mercaptogruppen cyclische oder polymere Ester der Trithiokohlensäure erhalten. Es wird über deren Eigenschaften und Spektren berichtet. Die dargestellten Poly-trithiocarbonate werden mit den aus Thiophosgen und Dithiolen entstehenden Polymeren verglichen.

In a direct one-step reaction of carbon disulfide with aliphatic or araliphatic dithiols in the presence of tertiary amines and lead(II)-ions cyclic or polymeric esters of trithiocarbonic acid, depending on the number of carbon atoms between the mercapto groups, can be obtained. The properties and spectra of the esters are reported. The poly-trithiocarbonates prepared are compared with the polymers made from thiophosgene and dithiols.

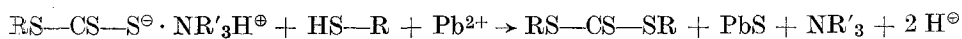
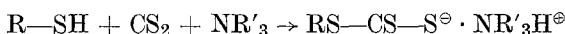
I. Einleitung

Zur Darstellung von Diestern der Trithiokohlensäure sind mehrere Methoden bekannt: aliphatische Diester sind z. B. aus Alkali- oder Erdalkalitrithiocarbonaten mit Alkylhalogeniden zugänglich, während die Reaktion von Thiophosgen mit Mercaptiden besonders zur Herstellung aromatischer Trithiocarbonate geeignet ist, aber auch auf aliphatische Mercaptane anwendbar ist.

Die einfachste Bildungsweise von Trithiokohlensäurediestern wäre die direkte Umsetzung von Mercaptanen mit Schwefelkohlenstoff:



Diese Reaktion läßt sich zwar in einem Schritt nicht realisieren, doch konnten wir kürzlich zeigen¹, daß es auf dem Umweg über die Halbesterammoniumsalze der Trithiokohlensäure möglich ist, in Gegenwart von Blei(II)-Ionen mit Mercaptanen Diester in durchwegs befriedigenden, z. T. sogar sehr guten Ausbeuten zu erhalten. Die als Zwischenstufen auftretenden Halbestersalze brauchen dabei nicht isoliert zu werden, so daß die Bruttoreaktion im Prinzip dem obigen Formelschema entspricht und Trithiokohlensäurediester damit in einer Stufe aus Mercaptanen und Schwefelkohlenstoff zugänglich sind:

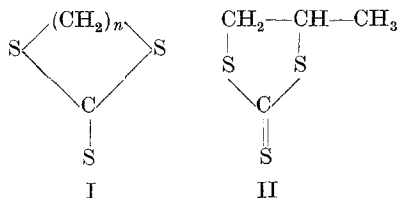


Allerdings ist diese Reaktion auf aliphatische und araliphatische Mercaptane beschränkt, da die Ammoniumsalze aromatischer Trithiokohlensäurehalbesters außerordentlich instabil sind und sehr leicht in die Komponenten zerfallen, wofür vermutlich die Resonanzstabilisierung des Thiophenolat-anions verantwortlich ist.

Wendet man die genannten drei Darstellungsverfahren auf difunktionelle Alkylhalogenide bzw. Mercaptane an, so erhält man entweder hauptsächlich cyclische oder polymere Trithiokohlensäureester. Hier soll vornehmlich über die Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Dithiolen mit Schwefelkohlenstoff auf dem von uns entwickelten Weg über die Halbesterammoniumsalze der Trithiokohlensäure-monoester berichtet werden.

II. Cyclische Trithiokohlensäureester

Bei der Umsetzung von aliphatischen Dithiolen mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen zwischen den Mercaptogruppen und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart eines tertiären Amins und eines Blei(II)-Salzes erhält man ganz überwiegend cyclische Diester der Trithiokohlensäure. Dies ist durch die große Tendenz zur Bildung von 5- oder 6-Ringen verständlich. Aus Äthandithiol entsteht so Äthylen-trithiocarbonat (I, $n = 2$), aus Propandithiol-(1,3) Propylen-1,3-trithiocarbonat (I, $n = 3$) und aus Propandithiol-(1,2) Propylen-1,2-trithiocarbonat (II):



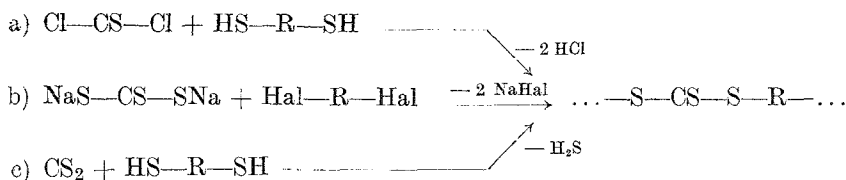
¹ M. Kiessel und D. Braun, Chem. Ber., im Druck.

Diese Verbindungen sind identisch mit den in der Literatur beschriebenen, auf bekanntem Wege aus den entsprechenden Dihalogenverbindungen mit Alkalitrithiocarbonaten erhaltenen Ringestern^{2, 3}.

Dagegen ist der entsprechende Ringester I mit $n = 4$ nicht zugänglich, da bei allen Versuchen zur Darstellung von Butandithiol-(1,4) unter Schwefelwasserstoffabspaltung Tetrahydrothiophen gebildet wird. Aus Pentamethylenedithiol und seinen höheren Homologen entstehen dagegen bei der Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff polymere Produkte.

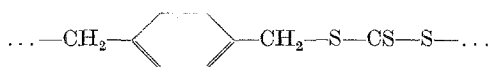
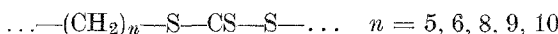
III. Polymere Ester der Trithiokohlensäure

Setzt man für die Herstellung von Trithiokohlensäureestern nach den oben beschriebenen Methoden Dithiole bzw. Dihalogenverbindungen ein, so sollten polymere Ester entstehen:



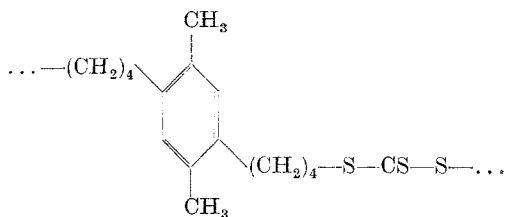
Reaktion a) entspricht der Darstellung von Polycarbonaten aus Diolen und Phosgen. Bei Reaktion b) ist bei Verwendung von Dihalogenverbindungen mit $\text{R} = (\text{CH}_2)_2$ oder $(\text{CH}_2)_3$ die Bildung cyclischer Ester stark bevorzugt; nach Runge³ sollen auch mit Hepta- und Decamethylen dibromid die entsprechenden Ringester entstehen. Nach Reaktion c) sollten dagegen entsprechend dem für die Herstellung niedermolekularer aliphatischer Diester gangbaren Weg über die Halbesther-Ammoniumsalze polymere Trithiokohlensäureester darstellbar sein, soweit nicht die Entstehung der oben erwähnten cyclischen Verbindungen begünstigt ist.

Wir beschäftigten uns hauptsächlich mit der Darstellung von Polymeren aus Schwefelkohlenstoff und Dithiolen. Hierzu wurden die Komponenten in wässriger Suspension oder in organischer Lösung, z. B. in Äthanol, mit einem tertiären Amin, meist Triäthylamin, unter Zusatz von Blei(II)-acetat einige Stunden erwärmt; das Polymere wurde vom entstandenen PbS durch Extraktion mit heißem Tetralin getrennt und durch Ausfällen in Methanol isoliert. Die auf diese Weise erhaltenen Polymeren entsprechen in ihrem Schwefelgehalt innerhalb der Fehlergrenzen den zu erwartenden Werten. Folgende Polytrithiokohlensäureester wurden dargestellt:



² A. Husemann, Ann. Chem. **123**, 67 (1862); **126**, 291 (1863).

³ F. Runge und Z. El-Hewehi, J. prakt. Chem. [4] **7**, 268 (1959).



Alle Polymeren sind gelb gefärbt; die aliphatischen besitzen Erweichungstemperaturen zwischen 80 und 90° C, während die araliphatischen Polyester bisher nur als halbfeste, zähe Harze gewonnen werden konnten. Die dargestellten Polytrithiokohlensäureester sind u. a. in Benzol, Halogenbenzolen, CHCl_3 und Tetralin in der Wärme recht gut löslich, während die Löslichkeit in der Kälte meist nur sehr gering ist. In CHCl_3 löst sich zwar bei Zimmertemp. genügend, um UV-Spektren aufzunehmen (vgl. unten), doch reichen bei den aliphatischen Polyestern die erzielbaren Konzentrationen für viskosimetrische Messungen wegen der offensichtlich recht niedrigen Molekulargewichte nicht aus. Nur die harzartigen araliphatischen Polymeren aus 2,5-Dimercapto-butyl-p-xylol sind — wohl wegen ihrer verzweigten Struktur — in CHCl_3 soweit löslich, daß damit Viskositätszahlen bestimmt werden können; die Werte für $(\eta_{sp}/c)_{c=0}$ liegen bei 0,01 bis 0,02 (l/g), was für recht niedrige Molekulargewichte spricht.

Beim Versuch zur Bestimmung der Molekulargewichte in Kampfer erhält man Werte, die zunächst Polymerisationsgraden zwischen etwa 50 bis 100 entsprechen; bei mehrfacher Wiederholung der Bestimmung der Schmelzpunktdifferenz an der gleichen Probe nimmt das errechnete Molekulargewicht jedoch laufend ab, was evtl. auf Abbau oder Entmischung während des Schmelzens im Kampfer zurückgeführt werden kann.

Aus der Bildungsweise der Polymeren ist zu erwarten, daß die Ketten endständige Thiolgruppen tragen. Sofern dies zutrifft, sollte die Umsetzung der Polymeren mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Triäthylamin und Blei(II)-Ionen zu einer „Nachkondensation“ unter Erhöhung der Kettenlänge führen. Versuche in dieser Richtung brachten jedoch nur einen ganz geringfügigen Anstieg der Erweichungstemperatur der Polymeren und auch keine sonst erkennbaren Änderungen der Eigenschaften.

Zum Vergleich wurden einige Polykondensate aus Dithiolen und Thiophosgen hergestellt. Dazu wurde entweder das Dithiol in einem organischen Lösungsmittel (Dioxan, CHCl_3 , Aceton oder Tetralin) vorgelegt und CSCl_2 im gleichen Lösungsmittel zugesetzt oder ohne Lösungsmittel gearbeitet. Durch Zusatz von wäßrigem Alkali oder organischen Basen wie Pyridin oder Triäthylamin wurde der entstandene Chlorwasserstoff gebunden. Aus aliphatischen Dithiolen entstanden bei Temp. zwischen 0 und 100° C rotbraune bis gelbbraune, gummielastische Substanzen, die nur in heißem Tetralin einigermaßen löslich waren; sie schmolzen u. Zers. zwischen 250 und 290° C. Beim längeren Kochen in Tetralin tritt offenbar Zersetzung oder Abbau ein, da die Erweichungspunkte der aus Tetralin in Methanol gefällten Polymeren wesentlich tiefer liegen. — Auch aromatische Dithiole wie 1,3-Benzoldithiol, 4,4'-Diphenyldithiol oder 2,7-Naphthalindithiol reagieren mit Thiophosgen unter Bildung mehr oder weniger dunkel gefärbter Polymerer.

Die Umsetzung von Dithiolen mit CSCl_2 läßt sich auch als Grenzflächenpolykondensation durchführen; hierzu kann z. B. eine wäßrige Lösung des Dikaliumsalzes eines Dithiols mit einer Lösung von CSCl_2 in Tetralin überschichtet werden. Auch 1,4-Butylenchlorhydrin eignet sich als Lösungsmittel für das Dithiol, während dann das CSCl_2 in Petroläther (Sdp. 100–140° C) eingesetzt wird. Hierbei ist ein Zusatz von Alkali zum Abfangen des HCl nicht erforderlich. Die so erhaltenen Polykondensate haben ebenso hohe Erweichungspunkte wie die aus Dithiolen und CSCl_2 in Substanz oder in Lösung hergestellten Produkte; ihre Löslichkeit in Tetralin ist jedoch sehr schlecht. — Die Schwefelwerte aller aus Dithiolen und Thiophosgen hergestellten Polymeren liegen einige % tiefer als den theoretischen entspricht. Dies ist vermutlich auf Nebenreaktionen zurückzuführen, insbesondere sofern bei der Polykondensation Amine zum Abfangen des Chlorwasserstoffs verwendet werden.

Die IR-Spektren der durch Polykondensation aus Dithiolen und Schwefelkohlenstoff erhaltenen Polytrithiocarbonate wurden mit denen von Trithiokohlensäure-di-*n*-alkylestern verglichen. Während die IR-Spektren cyclischer Trithiokohlensäureester sehr genau untersucht sind⁴, liegen über die Spektren linearer Ester keine so ausführlichen Angaben vor. Immerhin lassen sich aber auch hier die wichtigsten Banden mit einiger Sicherheit zuordnen.

Als Beispiel zeigt Abb. 1a das IR-Spektrum des Didodecyl-trithiocarbonats zwischen 650 und 1700 cm^{-1} , das bei 1475 cm^{-1} die CH_2 -Deformationsschwingung besitzt und bei 1370 cm^{-1} die symmetrische und bei 1070 cm^{-1} die asymmetrische $\text{C}-\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung. Die Bande bei 720 cm^{-1} entspricht einer Rockingschwingung der CH_2 -Gruppen in Ketten des Typs $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n \geq 4$ ⁵. Die Bande bei 1093 cm^{-1} muß der $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe zugeordnet werden; sie liegt damit etwas kürzerwellig als im Äthylentrithiocarbonat, wo dieser Gruppe eine Bande bei 1058 cm^{-1} entspricht⁴. Alle diese Banden finden sich — selbstverständlich mit Ausnahme der $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppen — auch in den aliphatischen Poly-trithiokohlensäureestern (vgl. Abb. 1b), z. T. allerdings geringfügig verschoben und — wie meist bei Polymeren — weniger gut aufgelöst. Die aus CSCl_2 und Dithiolen erhaltenen Polykondensate besitzen ein sehr ähnliches, allerdings noch schlechter aufgelöstes Spektrum (Abb. 1c); auffällig ist jedoch, daß die $\text{C}=\text{S}$ -Bande nicht, wie in Abb. 1b, isoliert erscheint, sondern mit der nicht zugeordneten Bande bei 1040 cm^{-1} zu einer recht breiten Bande verschmolzen zu sein scheint. Dies hängt möglicherweise mit einer Beteiligung der Thiocarbonylgruppe an der Polykondensationsreaktion zusammen.

Die aus Schwefelkohlenstoff und Dithiolen in der beschriebenen Weise erhaltenen Poly-trithiokohlensäureester sind bei Zimmertemperatur gegen 4*n*-NaOH stabil; mit kochender 4*n*-NaOH oder mit 4*n*- NH_3 werden die ursprünglich bei etwa 90° C schmelzenden Polymeren innerhalb

⁴ R. Mecke, R. Mecke und A. Lüttringhaus, Z. Naturforsch. **10 b**, 367 (1955); Chem. Ber. **90**, 975 (1957).

⁵ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1955 (S. 23).

einiger Stunden angegriffen, wobei der Erweichungspunkt auf etwa 290° C ansteigt. Mit Natriumalkoholat tritt schon bei Zimmertemp. eine

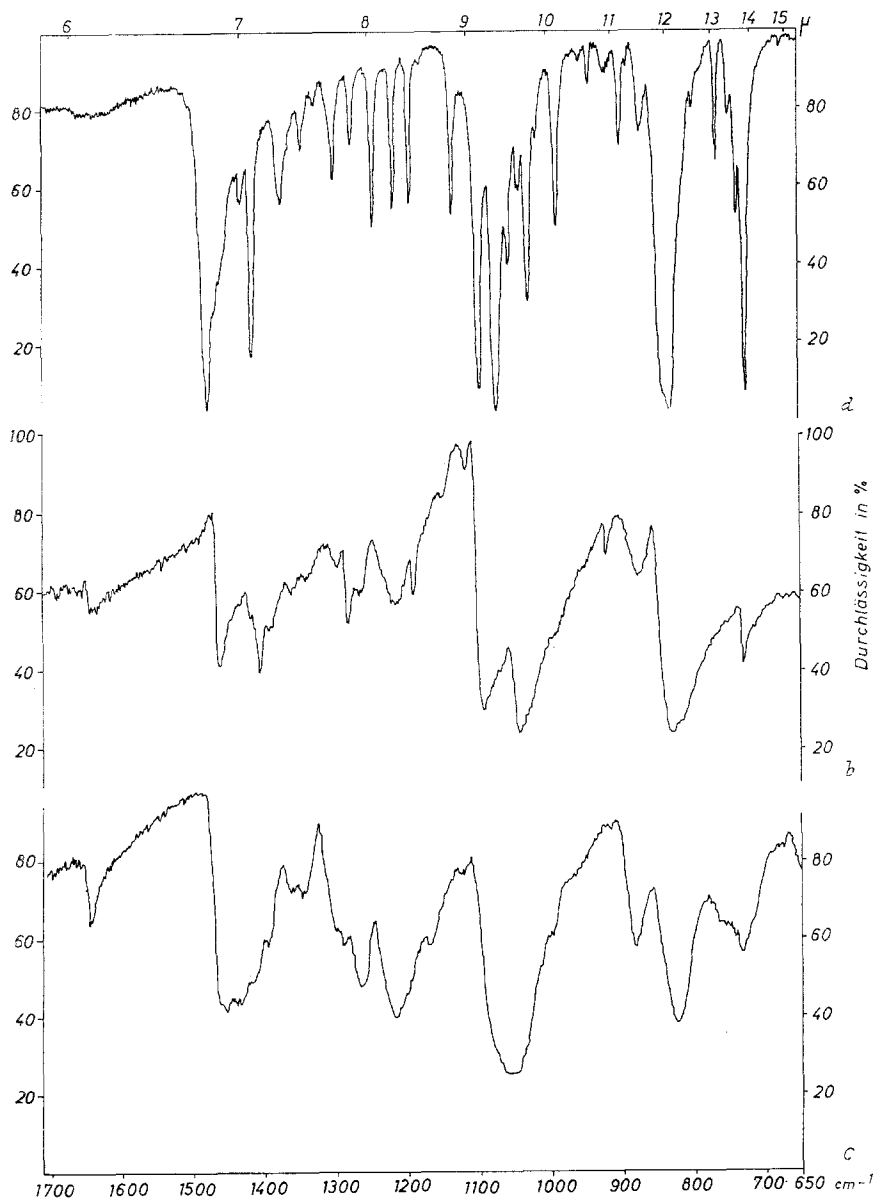
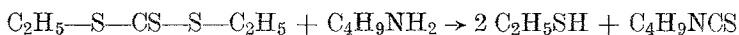


Abb. 1. IR-Spektren von

- a) Trithiokohlensäure-di-*n*-dodecylester
- b) Poly-pentamethylentrithiokohlensäureester aus Pentamethyldithiol + CS₂
- c) Polykondensat aus Hexamethyldithiol und CS₂ (alle Aufnahmen in KBr)

Veränderung ein, die ebenfalls ein Ansteigen des Erweichungspunktes zur Folge hat (bis etwa 200° C). Bei der Behandlung mit aliphatischen Aminen (*n*-Butylamin oder Triäthylamin) steigen die Erweichungspunkte ebenfalls auf über 200° C an, während Diäthylamin offenbar zu einer Ketten-spaltung führt, wobei ein gelbes, nicht näher untersuchtes Öl entsteht. Mit aromatischen Aminen geht ein Teil des Polymeren in Lösung, während sich die Erweichungspunkte kaum ändern.

Die Veränderung durch Amine ist verständlich, da Trithiokohlensäureester mit Aminen in verschiedener Weise reagieren können. Aus Diäthyltrithiocarbonat entsteht z. B. mit Butylamin — vermutlich nach folgendem Schema — N,N'-Dibutylthioharnstoff⁶:



IV. UV-Absorptionsspektren cyclischer und polymerer Trithiokohlensäureester

Die niedermolekularen cyclischen und die linearen Ester der Trithiokohlensäure unterscheiden sich deutlich in ihren Spektren im Bereich zwischen 400 und 240 m μ . Die fünfgliedrigen Ringester besitzen ein starkes Absorptionsmaximum bei etwa 320 m μ und ein durch eine Inflexion angedeutetes zweites, etwas weniger intensives Maximum bei 300 m μ . Dieses Bild gilt für alle untersuchten Ester mit fünf Ringgliedern, auch wenn ein Kohlenstoffatom eine Methyl- oder Phenylgruppe trägt, oder wenn beide Kohlenstoffatome Glieder eines Cyclohexanringes sind. Die Absorptionsmaxima und die zugehörigen Extinktionskoeffizienten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Abb. 2 zeigt einige typische Spektren; die Spektren der Substanzen III und IV entsprechen qualitativ genau

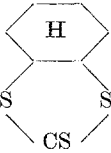
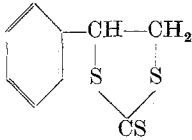
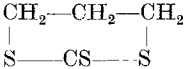
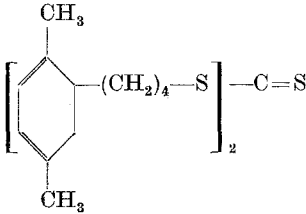
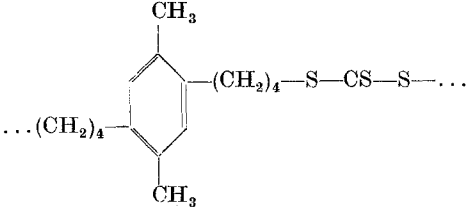
Tabelle 1. Lichtabsorption von Trithiokohlensäureestern in Chloroform

Nr.	Substanz	λ_{max}	$\epsilon_{\text{max}}[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]^*$
I	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CS} \end{array} $	318	14 700
II	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CS} \end{array} $	320	12 600

* Für die Polymeren grundmolar.

⁶ Unveröffentlichte Versuche.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Substanz	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max} [1 \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]^*$
III		320	14 400
IV		320	14 800
V		340; 292	10 500; 8900
VI	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{—S—CS—S—}(\text{CH}_2)_n\text{—CH}_3$ $n = 3$ $n = 11$	310 310	14 850 7970
VII		310	12 700
VIII	$\dots\text{—}(\text{CH}_2)_n\text{—S—CS—S—}\dots$ $n = 5$ $n = 6$ $n = 8$ $n = 9$ $n = 10$	310 310 310 310 310	14 000 12 900 13 250 8680 10 900
IX		310	8570
	$\dots\text{—CH}_2\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—S—CS—S—}\dots$	310	4090

* Für die Polymeren grundmolar.

dem Bild der Substanz II, so daß aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Wiedergabe ihrer Spektren verzichtet werden kann. — Für die Ver-

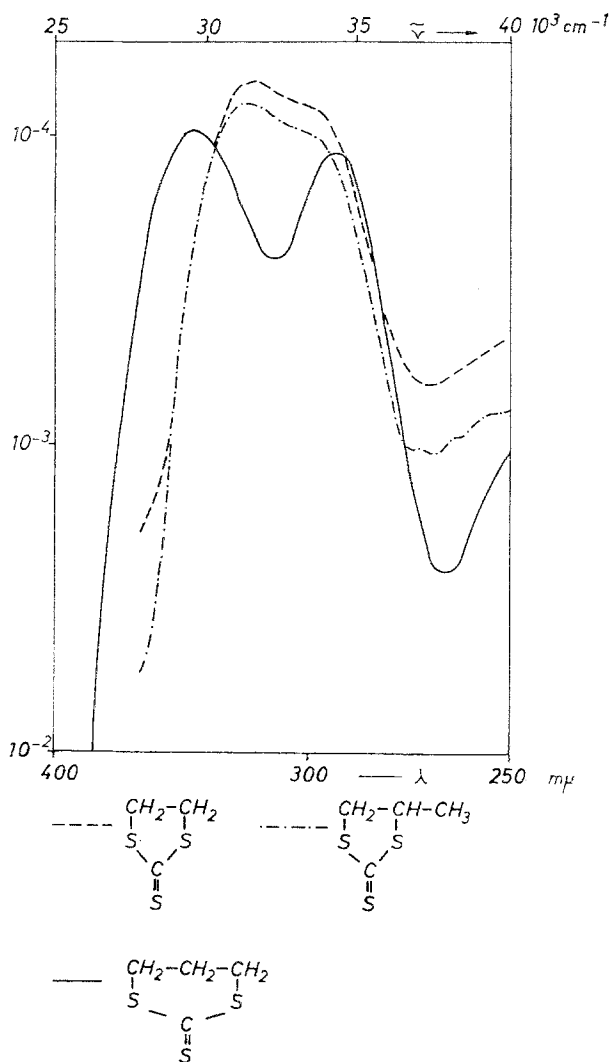


Abb. 2. UV-Spektren cyclischer Trithiokohlensäureester (in CHCl_3)

bindung I liegen in der Literatur Angaben über die Lichtabsorption in Petroläther und in Cyclohexan vor^{7, 8}; die Absorptionsmaxima sind hier nach etwas kürzeren Wellenlängen verschoben (311 bzw. 293 mμ).

⁷ R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3871

⁸ F. Challenger, E. A. Mason, E. C. Holdworth und R. Emmott, J. chem. Soc. [London] **1953**, 292.

Die sechsgliedrigen cyclischen Trithiokohlensäureester besitzen dagegen zwei deutlich getrennte und fast gleich intensive Absorptionsmaxima bei 340 und 292 m μ .

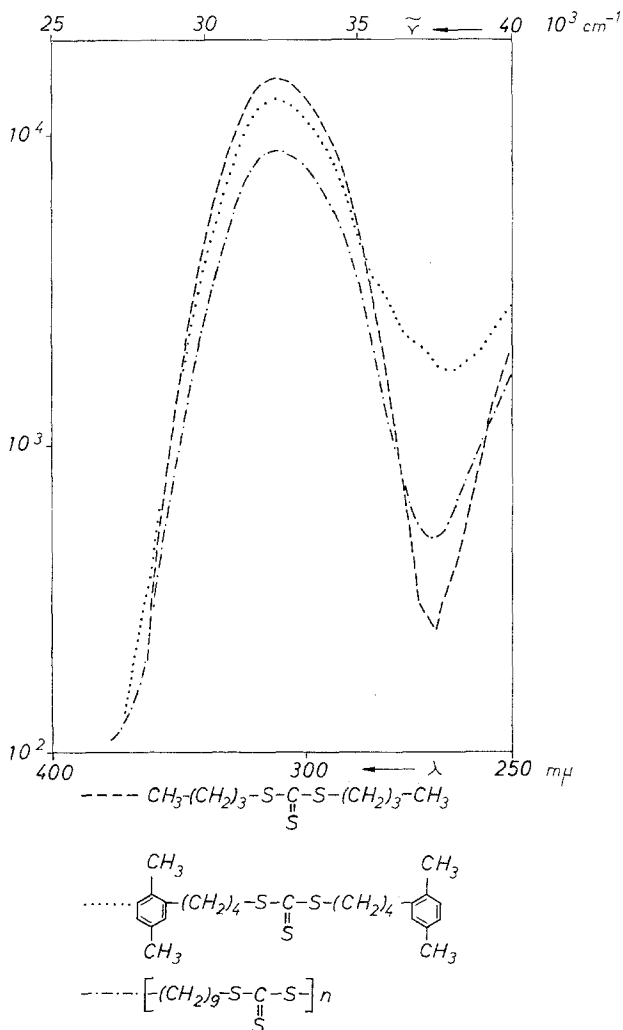


Abb. 3. UV-Spektren linearer Trithiokohlensäureester (in CHCl_3)

Im Gegensatz zu den 5- und 6gliedrigen Ringestern haben die offenkettigen Trithiokohlensäure-dialkylester nur *ein* Absorptionsmaximum, das sowohl für die niedermolekularen als auch für die polymeren Ester in Chloroform bei 310 m μ liegt. Bei den cyclischen Estern bewirkt also der Ringschluß — wie in manchen anderen Fällen auch — eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen. Die untersuchten Substanzen sind in Tab. 1 zusammengefaßt; Abb. 3 zeigt einige typische Spektren linearer

Ester. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Extinktionskoeffizienten und der Zahl der CH_2 -Gruppen in den polymeren aliphatischen Trithiokohlensäureestern ist nicht festzustellen. Von einigen Ausnahmen abgesehen, nimmt die Höhe der Absorption qualitativ mit steigendem Grundmolekulargewicht ab, was verständlich ist, da die Absorption im untersuchten Bereich wohl ausschließlich auf die Trithiocarbonatgruppe zurückzuführen ist. Da aber offensichtlich die Molekulargewichte der hier untersuchten Polymeren recht niedrig sind, können sich Endgruppeneffekte oder auch etwaige Unregelmäßigkeiten in der Kettenstruktur auswirken; die Untersuchung der aus Dithiolen und CSCl_2 erhaltenen, sicher höhermolekularen Poly-trithiokohlensäureester war jedoch wegen ihrer schlechten Löslichkeit bisher nicht möglich.

Wir danken Fr. *G. Vorendohre* und Herrn *G. Reinecke* für die Mitarbeit bei den Versuchen.

Experimenteller Teil

1. Äthylentrithiocarbonat

9,42 g (0,1 Mol) Äthandithiol wurden unter N_2 in 500 ml Äthanol mit 20 g (0,26 Mol) CS_2 und 20,3 g (0,1 Mol) Triäthylamin versetzt. Dann wurden bei 75°C 32,5 g (0,1 Mol) wasserfreies Blei(II)-acetat in 500 ml 50proz. Äthanol zugetropft. Nach 8stdg. Rühren bei 75°C wurde das entstandene, im Äthanol gelöste Trithiocarbonat vom PbS getrennt. Die äthanol. Lösung wurde mit der 3fachen Menge Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Trocknen des Äthers und Abdampfen im Vak. fielen gelbe Kristalle aus. Ausb. 8,5 g (62% d. Th.), Schmp.: 36°C . — Die Darstellung der anderen Ringester erfolgte entsprechend.

2. Poly-pentamethylentrithiocarbonat

In 500 ml Äthanol wurden 6,82 g (0,05 Mol) Pentamethyldithiol und 10,12 g (0,05 Mol) Triäthylamin unter Rühren mit 7,65 g (0,1 Mol) CS_2 und anschließend mit einer Lösung von 16,2 g (0,05 Mol) Blei(II)-acetat in 250 ml 50proz. Äthanol versetzt; dabei wurde langsam auf 80°C erwärmt. Nach 8 Stdn. wurde der schwarze Niederschlag abgetrennt, mit etwa 100 ml Tetralin heiß extrahiert und vom PbS abfiltriert. Das gelbe Filtrat wurde unter Rühren in etwa 500 ml Methanol getropft, wobei das Polymere ausfiel. Ausb. nach Waschen mit Methanol und Trocknen 4,0 g (47% d. Th.). Um noch anhaftendes Tetralin zu entfernen, wurde das Polymere mit Äther extrahiert, bis der Tetralin-Geruch verschwunden war.

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3)_n$ (178,3). Ber. S 54,0. Gef. S 53,6.

3. Polykondensation von Hexamethyldithiol und CSCl_2

Eine Lösung von 7,5 g (0,05 Mol) Hexamethyldithiol in 50 ml 1,4-Butylenchlorhydrin wurde mit einer Lösung von 5,75 g (0,05 Mol) CSCl_2 in 50 ml Petroläther (Sdp. $100\text{--}140^\circ\text{C}$) überschichtet. Nach 3täg. Stehen war ein dicker gelber Niederschlag entstanden; Ausb. 9,6 g (51% d. Th.). Erweichungspunkt nach Auswaschen mit Äthanol und Trocknen im Vak.: $290\text{--}300^\circ\text{C}$ u. Zers.