

tronensystemen und, über diese hinweg, mit Acceptor- wie Donatorgruppen. Bei dieser letzten Art der Konjugation müssen auch die Elektronen der NS-Bindung beteiligt sein. Diese Bindung sollte daher durch 2 Elektronenpaare vermittelt werden (eine „Vierelektronenbindung“ sein) und nicht der völlig semipolaren Form entsprechen. Über die IR-Spektren der Verbindungen und Additionsreaktionen, die vielleicht auf Grund der obigen Vorstellung von der Bindung gedeutet werden können, soll später berichtet werden.

Wir danken der GESELLSCHAFT DER FREUNDE DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN für die Unterstützung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Thionylaniline wurden nach MICHAELIS<sup>3)</sup> durch Zutropfen von 2 Moll. frisch dest. *Thionylchlorid* zu einer Lösung von 1 Mol. des betr. *Anilins* in 500 ccm Benzol unter Rühren und anschließend 6stdg. Erhitzen dargestellt; sie wurden zur Reinigung mehrmals unter Stickstoff fraktioniert destilliert bzw. aus Petroläther (30–50°) kristallisiert. Die Eigenschaften sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  der Benzol- und Dioxanlösungen wurden im Dipolmeter 01 nach Dr. habil. K. SLEVOGT gemessen, die Werte für die reinen flüssigen Verbindungen im Dekameter 03 der gleichen Firma. In Tab. 4 sind die Molenbruch ( $\gamma$ )-Bereiche, die Anzahl der Lösungen, an denen  $\epsilon$  bestimmt wurde, und die Steigungen  $d\epsilon/d\gamma$  mit aufgeführt; die Funktion  $\epsilon(\gamma)$  war im untersuchten Konzentrationsbereich linear. Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman-DU-Gerät aufgenommen.

## GÜNTER KRESZE und URSULA UHLICH

Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, II<sup>1)</sup>

### Eigenschaften von Thionitriten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg  
(Eingegangen am 27. November 1958)

Aus den Eigenschaften von tert.-Butylthionitrit, Triphenylmethylthionitrit und tert.-Butylthionitrat werden Rückschlüsse auf die Elektronenstruktur der schwefelhaltigen Gruppe gezogen.

Bei der Untersuchung der Thionylaniline  $ArNSO$  waren Aussagen über die Natur der NS-Bindung und ihre Fähigkeit zur Wechselwirkung mit  $\pi$ -Elektronensystemen erhalten worden<sup>1)</sup>. Es schien nun interessant, die Eigenschaften dieser Bindung in der isomeren Verbindungsklasse, den Thionitriten  $RSNO$ , zu prüfen. Vor allem sollte hier auch versucht werden, mögliche Ursachen für das so unterschiedliche chemische Verhalten von Nitriten und Thionitriten — z. B. äußerst leichte Hydrolysierbarkeit in dem einen Fall, große Hydrolysenbeständigkeit im anderen — aufzufinden.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: G. KRESZE und H. SMALLA, Chem. Ber. 92, 1042 [1959], vorstehend.

A. DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN<sup>2)</sup>

Da die primären Alkylthionitrite und die Arylthionitrite sich rasch schon bei normaler Temperatur zersetzen, wurden die Messungen an zwei der stabileren tert.-Alkylthionitrite, der tert.-Butyl- und der Triphenylmethylverbindung, ausgeführt. Zur Darstellung erwies sich Umsetzung der entsprechenden Mercaptane mit Äthylnitrit nach H. LECHER und W. SIEFKEN<sup>3)</sup> am günstigsten, Arbeiten nach der Methode von D. VORLÄNDER und E. MITTAG<sup>4)</sup> oder von H. RHEINBOLDT<sup>5)</sup> ergab niedrigere Ausbeuten und schwieriger zu reinigende Produkte. Wegen der relativ großen Luftempfindlichkeit wurden Darstellung, Reinigung und Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie alle Messungen unter Stickstoff ausgeführt.

Als Vergleichssubstanz stellten wir tert.-Butylthionitrat nach R. S. GEORGE<sup>6)</sup> aus dem Mercaptan mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  in Äther dar; Oxydation des Thionitrits nach H. RHEINBOLDT und F. MOTT<sup>7)</sup> mit  $\text{HNO}_3$  führte bei uns nur zu einem hochsiedenden, stark S-haltigen Öl.

## B. DIPOLMOMENTE

Die Dipolmomente  $\mu$  der Thionitrite (Tab. 1) wurden aus DK- und  $n_D$ -Messungen unter Auswertung nach E. A. GUGGENHEIM<sup>8)</sup> erhalten. Die nach der Näherungsmethode von R. J. W. LEFÈVRE<sup>9)</sup> erhaltenen Momente sind bei den Thionitriten etwas höher (um 0.02–0.04 D), bei tert.-Butylthionitrat ( $\mu$  in Benzol nach GUGGENHEIM 3.73, nach LEFÈVRE 3.64) niedriger.

Tab. 1. Dipolmomente der Thionitrite bei 20° (in Debye-Einheiten)

Lösungsmittel	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{SNO}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{SNO}$	$\text{CH}_3\cdot\text{CN}$
$\text{CS}_2$	2.45	—	3.21
$\text{CCl}_4$	2.55	1.86	3.43
Benzol	2.63	1.93	3.47
Dioxan	2.71	—	3.56

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

Die Thionitrite besitzen ein recht hohes Moment; auffällig ist der große Unterschied zwischen der tert.-Butyl- und der Tritylverbindung. Daher konnte auch das Gruppenmoment der SNO-Gruppe,  $\mu(\text{SNO})$ , nicht errechnet werden: mit Partialmomenten der organischen Reste, wie sie sich aus den  $\mu$ -Werten der entsprechenden Chloride ergeben (0.68 bzw. 0.49 D), werden die  $\mu^2(\text{SNO})$ -Werte negativ.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Dipolmomente ist die gleiche, wie sie auch bei anderen Verbindungen gefunden worden ist (zum Vergleich sind in Tab. 1 die Werte für Acetonitril angegeben) und wie sie von J. W. SMITH und L. B. WITTEN<sup>10)</sup> auf unterschiedlich starke Wechselwirkung des gelösten Moleküls mit den Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt wird.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu und zur Struktur der Thionitrite: G. T. WALKER, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 30, 183 [1957] und früher. <sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1314, 2594 [1926].

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 413 [1919].

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1311 [1926].

<sup>6)</sup> Amer. Pat. 2307624 [1943]; C. A. 37, 3588<sup>9</sup> [1943].

<sup>7)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1223 [1932]. <sup>8)</sup> Trans. Faraday Soc. 45, 714 [1949].

<sup>9)</sup> Trans. Faraday Soc. 46, 1 [1950].

<sup>10)</sup> Trans. Faraday Soc. 47, 1312 [1951].

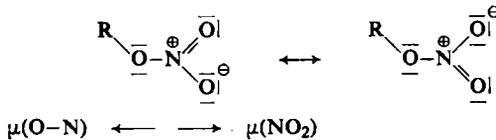
Zur Diskussion der Dipolmomente wurden die beobachteten mit den berechneten Werten verglichen. Angenommen wurden dabei normale Partialdipolmomente der einzelnen Bindungen<sup>11)</sup> und  $110^\circ$  als Valenzwinkel am S; für den Winkel am N wurden versuchsweise die Werte  $125^\circ$ <sup>12)</sup>,  $150^\circ$ <sup>13)</sup> und  $180^\circ$  angesetzt. Die  $\mu$ -Werte wurden für starre Atomlagen, für freie Rotation nur um die C—S-Achse bzw. nur um die S—N-Achse und für freie Rotation um beide Achsen bestimmt. Bei keiner der durchgerechneten Möglichkeiten ergab sich Übereinstimmung mit den beobachteten Dipolmomenten für beide Verbindungen gleichzeitig.

Das kann zwei Gründe haben: Einmal kann die innere Rotation bei den beiden Verbindungen verschieden stark eingeschränkt sein, zum anderen kann die Polarisierbarkeit der SNO-Gruppierung so groß sein, daß die Elektronenverteilung in ihr auch durch Feldwirkung des Molekülrestes, also der  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen, merklich beeinflußt wird. Beide Gründe können auch die starke Lösungsmittelabhängigkeit der  $\mu$ -Werte erklären; aus Dipolmomentdaten bei einer Temperatur allein ist nicht eindeutig zwischen den Deutungsversuchen zu entscheiden.

Die Dipolmomente der Thionitrite haben ungefähr die gleiche Größe wie die der Nitrite (Äthylnitrit 2.3 D). Im letzten Fall ist das hohe Moment auf Beteiligung polarer Grenzformen an der Mesomerie zurückgeführt worden; danach könnte auch bei den Thionitriten analoge Mesomerie innerhalb der Gruppe —SNO vorliegen, wie es auch WALKER<sup>2)</sup> annimmt.

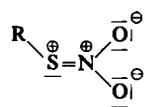


Das Dipolmoment des tert.-Butylthionitrats (3.73 D) liegt höher als das der analogen O-Verbindung ( $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$  2.9 D), es übertrifft sogar noch etwas das der Nitroverbindung ( $\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NO}_2$  (3.5 D). Die Momentverminderung beim Übergang von der C-Nitroverbindung  $\text{R} \cdot \text{NO}_2$  zum Salpetersäureester  $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$  wird erklärt<sup>11)</sup> durch Subtraktion der entgegengesetzt gerichteten Partialmomente  $\mu(\text{NO}_2) - \mu(\text{ON})$ .



Der hohe  $\mu$ -Wert von tert.-Butylthionitrat muß dann auf ein Partialmoment  $\mu(\text{SN}) \approx 0$  zurückgeführt werden. Prinzipiell wäre auch die Annahme möglich, daß

an der Mesomerie die nebenstehende Grenzformel, die den bei aromatischen Nitroverbindungen möglichen ähnelt, beteiligt ist, deren Anteil jedoch wegen der ungünstigen Ladungsverteilung gering sein sollte.



<sup>11)</sup> CH. P. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, S. 244; Mc Graw-Hill Book Comp., Inc. New York, Toronto, London 1955.

<sup>12)</sup> CH. P. SMYTH, J. Amer. chem. Soc. **60**, 183 [1938].

<sup>13)</sup> D. LL. HAMMICK, R. G. A. NEW und L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] **1932**, 732.

C. INFRAROTSPEKTREN<sup>14)</sup>

Die IR-Spektren der beiden Thionitrite zeigen eine breite, strukturierte Bande bei 1480–1520/cm, die der NO-Valenzschwingung  $\nu(\text{NO})$  zugeordnet werden kann; im Fall der tert.-Butylverbindung tritt Überlappung durch die asymmetrische Methyldeformation  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , im Fall der Tritylverbindung Überlappung durch die Benzolringbande bei 1500/cm ein; die Teilmaxima liegen bei 1514, 1500, 1493 und 1480 bzw. 1528, 1511, 1497 und 1493/cm. Bei tert.-Butylthionitrit wurde außerdem eine mittelstarke Doppelbande bei 670 und 662/cm beobachtet.

Bei Alkylthionitriten, die eine ähnlich breite  $\nu(\text{NO})$ -Bande zeigen, nimmt P. TARTE<sup>15)</sup> Rotationsisomerie zur Erklärung an. Die analoge Bandenform bei den Thionitriten sollte sich ähnlich deuten lassen; eine Einschränkung der inneren Rotation kann nach unseren Ergebnissen außerdem auch aus den Dipolmomenten gefolgert werden.

Den Zusammenhang zwischen der Lage der  $\nu(\text{NO})$ -Bande und der Bindungsordnung haben W. LÜTTKE<sup>16)</sup> sowie L. J. BELLAMY und R. L. WILLIAMS<sup>17)</sup> diskutiert. Wie bei der Carbonylgruppe wird die Bindungsordnung und damit die Valenzschwingungsfrequenz durch –I-Effekt von benachbarten Gruppen im Vergleich zur Lage bei den Alkylderivaten erhöht und durch Teilnahme der Gruppe an der Mesomerie erniedrigt; die Relativlagen der Frequenzen sind bei beiden Verbindungsklassen, Nitroverbindungen wie Carbonylderivaten, ähnlich. Wie Tab. 2 zeigt, fügen sich die Thionitrite in dieses Schema gut ein:

Tab. 2. Vergleich der Valenzschwingungsfrequenzen einiger Verbindungen vom Typ  $\text{X}-\text{N}=\text{O}$  bzw.  $\text{X}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O}$

X	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
Cl–	1800 <sup>18)</sup>	1770–1815 <sup>19)</sup>	1685 <sup>20)</sup>	1293 <sup>20)</sup>
RO–	1615; 1640; 1725 <sup>21)</sup> *)	1735–1750 <sup>19)</sup>	1600–1650 <sup>19)</sup> CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub> 1672 <sup>16)</sup>	1250–1300 <sup>19)</sup>
Raliphat.	1558–1564 <sup>16)</sup>	1705–1725 <sup>19)</sup>	1571–1586 <sup>23)</sup>	1363–1385 <sup>23)</sup>
Raromat.	1488–1513 <sup>16)</sup>	1680–1700 <sup>19)</sup>	1500–1560 <sup>19)</sup>	1300–1350 <sup>19)</sup>
RS–	1490–1530 *)	1680–1690	1510–1528	1300–1320
R <sub>2</sub> N–	1351–1408 <sup>21)</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNO 1490 <sup>16)</sup>	1630–1680 <sup>19)</sup>	1520–1570 <sup>22)</sup>	1310–1340 <sup>22)</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNO <sub>2</sub> 1285 <sup>16)</sup>

\*) Anzeichen für Rotationsisomerie

<sup>14)</sup> Die Spektren werden in die DMS-Randlochkartei, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., aufgenommen.

<sup>15)</sup> J. chem. Physics **20**, 1570 [1952].

<sup>16)</sup> Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 302, 976 [1957].

<sup>17)</sup> J. chem. Soc. [London] **1957**, 863.

<sup>18)</sup> A. G. PULFORD und A. WALSH, Trans. Faraday Soc. **47**, 347 [1951].

<sup>19)</sup> L. J. BELLAMY, Ultrarotspektren und chemische Konstitution, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955.

<sup>20)</sup> R. RYASON und M. K. WILSON, J. chem. Physics **22**, 700 [1952].

<sup>21)</sup> R. N. HASZELDINE und J. JANDER, J. chem. Soc. [London] **1954**, 691.

<sup>22)</sup> R. N. JONES und C. SANDORFY in: Chemical Applications of Spectroscopy, Interscience Publ., New York 1956, S. 541.

<sup>23)</sup> D. C. SMITH, CHI-YUAN PAN und J. R. NIELSEN, J. chem. Physics **18**, 706 [1950].

Wir schließen daraus folgendes: Während bei den Nitriten trotz der Mesomerie  $R-\overline{O}-\overline{N}=\overline{O} \leftrightarrow R-\overline{O}^{\oplus}=\overline{N}-\overline{O}^{\ominus}$  der  $-I$ -Effekt der RO-Gruppe die Lage der  $\nu(\text{NO})$  bestimmt, macht sich bei den Thionitriten (wegen des weit schwächeren  $-I$ -Effektes von RS im Grundzustand!) die analoge Mesomerie allein bemerkbar: die  $\nu(\text{NO})$ -Bande liegt im gleichen Bereich wie bei aromatischen C-Nitrosoverbindungen. Diese Aussagen bestätigen wieder die Folgerungen aus den Dipolmomentmessungen.

Bei tert.-Butylthionitrat treten als neue Banden auf 1510–1528(s); 1304(s) sowie 1257(s). Ordnet man die ersten beiden den Valenzschwingungen der Nitrogruppe  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$  und  $\nu_s(\text{NO}_2)$  zu – die Zuordnung der 3. Bande bleibt unsicher –, so fügt sich auch das Thionitrat in die Substituentenfolge ein (Tab. 2). Auch hier ist, wie schon nach dem Dipolmoment vermutet, eine Ähnlichkeit mit dem Verhalten der aromatischen Analoga festzustellen.

#### D. ELEKTRONENSPEKTREN

Die Thionitrite haben in dünner Schicht bzw. in kleiner Konzentration grüne, in dicker Schicht rote Farbe; diese Eigentümlichkeit wird durch das Spektrum erklärt: tert.-Butylthionitrit besitzt in Heptanlösung 3 Banden, A 16700/cm ( $\log \epsilon$  1.18), B 29500 (2.99) und C 43700 (4.02), bei Tritylthionitrit sind A (16500, 1.54) und B (28800, 2.78) ebenfalls vorhanden, C ist durch die starke Hauptbande der Benzolkerne (48500, 4.77) verdeckt. Die Banden A und B bei der Tritylverbindung werden beim Übergang von Heptan zu Äthanol als Lösungsmittel nicht verschoben. Auch im Spektrum von Äthylthionitrit zwischen 15000 und 30000/cm sind die Banden A (17850) und B ( $\sim$ 28000) zu beobachten<sup>24</sup>). Bei kleiner Konzentration bestimmt danach die Bande A, bei höheren Konzentrationen die langwellige Flanke der intensiven Bande B die Farbe der Verbindungen; daher rührt der beobachtete „Farbumschlag“.

Da die Verbindungen in reinem (flüssigem bzw. festem) Zustand farbig sind, erscheint eine Assoziation analog der bei den C-Nitrosoverbindungen unwahrscheinlich; wir haben das Verhalten in Lösung an der Bande A der Tritylverbindung quantitativ untersucht: im Konzentrationsbereich 0.0067–0.05 Mol/l in Benzollösung ändert sich der Extinktionskoeffizient nicht, ist also keine Assoziation unter Beteiligung der NO-Bindung festzustellen.

Da alle drei Banden bei tert.-Butylthionitrit auftreten, muß die für die Absorption maßgebende chromophore Gruppe die SNO-Gruppierung oder ein Teil davon sein. Das längstwellige Maximum ist dabei nach Lage und Intensität sicherlich einem  $n_N \rightarrow \pi$ -Übergang in der Nitrosogruppe allein zuzuordnen, analog der 12000 bis 15000/cm-Bande bei aromatischen Nitrosoverbindungen und den Bandengruppen bei 26000–32000 in Nitrosaminen und Alkylnitriten<sup>25</sup>). Wir sind ORGEL<sup>25</sup>) in seiner

<sup>24</sup>) M. GOEHRING und J. MESSNER, Z. anorg. allg. Chem. 268, 47 [1952].

<sup>25</sup>) Vgl. a) L. E. ORGEL, J. chem. Soc. [London] 1953, 1276, vgl. auch b) B. G. GOWENLOCK und W. LÜTTKE, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 12, 321 [1958]; dagegen c) J. W. SIDMAN, Chem. Reviews 58, 689 [1958].

Deutung der Bandenlage gefolgt. Danach ist bei aromatischen Nitrosoverbindungen die Wechselwirkung Benzolkern—NO-Gruppe im Grundzustand des Moleküls nur schwach, im  $n_N \rightarrow \pi$ -Anregungszustand dagegen stärker; die Anregungsenergie ist daher relativ zu der bei aliphatischen  $RN=O$ -Verbindungen kleiner. Nach unseren Ergebnissen muß Analoges auch für die Thionitrite im Vergleich zu den Nitriten gelten, d. h., der +E-Effekt des S ist im Anregungszustand stärker als der +E-Effekt des O, im Grundzustand schwächer. Ähnliches Verhalten haben bei Arylsulfiden A. MANGINI und C. ZAULI<sup>26)</sup> beobachtet.

Intensive UV-Banden im Bereich 45000/cm treten auch bei Alkylnitriten, Nitrosaminen und aromatischen Nitrosoverbindungen auf; bei den aliphatischen Verbindungen, und wahrscheinlich bei den Thionitriten (Bande C) ist diese Absorption auf einen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in der NO-Gruppe zurückzuführen<sup>25b)</sup>. Die Bande B der Thionitrite bei 29000/cm scheint entweder für die SNO-Gruppierung als Ganzes charakteristisch zu sein, oder ist dem  $n_O \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen.

Das UV-Spektrum des tert.-Butylthionitrats zeigt eine starke Absorption bei 36900/cm ( $\log \epsilon$  3.29). Bei anderen Nitroverbindungen liegt das Maximum im gleichen Bereich:

Tab. 3. UV-Absorptionsmaxima in  $\text{cm}^{-1}$  ( $\log \epsilon$ ) verschiedener Nitroverbindungen

tert. Nitroparaffine	35 600—36 000 (1.40—1.54) <sup>27)</sup>
Alkylnitrate	37 100 (Schulter; 1.20—1.50) <sup>27)</sup>
Nitramine	40 000—43 500 (0.80—0.90) <sup>21)</sup>
Nitrobenzol	38 500 (3.91)

Auffällig ist wieder die formale Ähnlichkeit in den Spektren der S-Verbindung und des Benzolderivats.

Die Thionitrite und das tert.-Butylthionitrat ähneln nach unseren Ergebnissen in ihrem Verhalten aromatischen C-Nitrosoverbindungen bzw. dem Nitrobenzol; die Wechselwirkung zwischen dem S-Atom als Donator und der NO-Gruppe ist im Grundzustand des Elektronensystems wahrscheinlich schwach, im niedrigsten angeregten Zustand stärker. Trotz der im Vergleich zu den Nitriten größeren Entfernung der NO-Gruppe vom Molekülrest scheint auch bei den tertiären Thionitriten eine Hinderung der inneren Rotation aufzutreten.

Die frappanten Unterschiede im Verhalten zwischen Alkylnitriten und Thionitriten können danach vielleicht zurückgeführt werden auf verschiedenes Ausmaß der Elektronenwechselwirkung innerhalb der XNO-Gruppierung im Grund- und Anregungszustand, auf den verschiedenen starken induktiven Effekt,  $-I_O > -I_S$ , sowie auf die im Vergleich zu O größere Polarisierbarkeit des S-Atoms. Als Aussage für das Problem der Struktur von Organoschwefelverbindungen folgt: Das S-Atom tritt mit dem Elektronensystem der NO-Gruppe in analoger Weise in Wechselwirkung wie die  $\pi$ -Elektronen des Benzolkerns. Eine Besonderheit der NS-Bindung liegt nach den hier beschriebenen Versuchen nicht vor; unsere Schlußfolgerungen über die NS-Bindung bei den Thionylaminen werden dadurch indirekt gestützt.

<sup>26)</sup> J. chem. Soc. [London] 1956, 4960.

<sup>27)</sup> H. E. UNGNADE und R. A. SMILEY, J. org. Chemistry 21, 993 [1956].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*tert.-Butylmercaptan*: Die Ausbeute bei der Darstellung nach R. M. SPRAGUE und T. B. JOHNSON<sup>28</sup>) kann durch folgende Arbeitsweise erhöht werden.

600 ccm (6.4 Mol) *tert.-Butylalkohol*, die 100 g Chlorwasserstoff enthalten, werden mit 61 g (0.8 Mol) *Thioharnstoff* unter Rückfluß erhitzt. Nach 5 Stdn. setzt Kristallabscheidung ein, nach 7 Stdn. unterbricht man die Reaktion und filtriert 58 g (0.34 Mol) *tert.-Butylisothiuroniumchlorid* vom Schmp. 158° ab. Das Filtrat erhitzt man weiter und isoliert nach insgesamt 15stdg. Reaktionsdauer weitere 54 g (0.32 Mol) Hydrochlorid. Nach Zugabe von 61 g *Thioharnstoff* erhitzt man nochmals 6 Stdn. und gewinnt nach dem Abkühlen weitere 80 g (0.47 Mol) *Isothiuroniumchlorid*.

168 g (1 Mol) *tert.-Butylisothiuroniumchlorid* löst man in 300 ccm Wasser, fügt eine Lösung von 48 g (1.2 Mol) NaOH in 70 ccm Wasser zu, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbad und trennt nach dem Abkühlen die obere, gelbliche Schicht ab. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat Rohausb. 75 g (85 % d. Th.), nach Destillation 53 g; Sdp. 64–65.5°.

*Tritylmercaptan* wurde nach F. F. Blicke<sup>29</sup>) dargestellt, Schmp. 106° (aus Petroläther (50–80°)/Benzol).

*Triphenylmethylthionitrit*: Nach H. Lecher und W. Siefken<sup>3</sup>) werden 2 g *Tritylmercaptan* bei 15° mit 10 ccm *Äthylnitrit* übergossen. Bei leichtem Schütteln gehen die *Tritylmercaptan*-kristalle in Lösung, und *Tritylthionitrit* scheidet sich in grünen Nadeln ab. Durch Stehenlassen bei Raumtemperatur entfernt man das überschüss. *Äthylnitrit*, das entstandene *Äthanol* wird i. Vak. abgezogen. Ausb. 2.2 g (quantitat.), Schmp. 96°. Zur Reinigung werden 2.2 g *Tritylthionitrit* in 70 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und mit Stickstoff durch eine mit Aluminiumoxyd (nach Brockmann) gefüllte Säule gedrückt. Die Verunreinigungen scheiden sich als gelber Ring am oberen Ende der Säule ab. Vor- und Nachlauf werden verworfen, das Benzol i. Vak. bei Raumtemperatur abgezogen. Höhere Temperaturen sind zu vermeiden, da dann eine teilweise Zersetzung des *Tritylthionitrits* eintritt. Ausb. an reinem Produkt 1.2 g, Schmp. 99° (Zers.) (Probe bei 95° eingebracht, Temperatur um 2° pro Min. gesteigert).

*tert.-Butylthionitrit*: 21 g (0.28 Mol) *Äthylnitrit* läßt man bei 0° zu 27 g (0.30 Mol) *tert.-Butylmercaptan* tropfen. Dabei tritt Erwärmung ein, die Bildung des grünroten *tert.-Butylthionitrits* erfolgt momentan. Das überschüss. *Mercaptan* und der größte Teil des *Äthanol*s werden bei Raumtemperatur und ca. 50 Torr abgezogen. Die Reinigung erfolgt chromatographisch, wie bei der *Trityl*-Verbindung beschrieben, jedoch in Äther. Bei 36°/48 Torr destilliert reines *tert.-Butylthionitrit* über, Ausb. 10 g (28.5 % d. Th.).

Das *tert.-Butylthionitrit* erstarrt bei  $\approx -55^\circ$ .

*tert.-Butylthionitrat*: 32 g (0.35 Mol)  $N_2O_4$  (aus 150 g Arsen trioxyd und 250 ccm rauchender Salpetersäure hergestellt) werden bei  $-70^\circ$  in 60 ccm wasserfreiem Äther gelöst. Durch die äther. Lösung leitet man ca. 10 Min. einen Sauerstoffstrom, um etwa gebildetes  $N_2O_3$  zu oxydieren. Diese Lösung gibt man allmählich bei  $-70^\circ$  zu 20 g (0.22 Mol) *tert.-Butylmercaptan*, das in 40 ccm Äther gelöst ist. Dann läßt man die Lösung erst 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen und erwärmt darauf im Wasserbad auf 60°. Dabei tritt heftige  $NO_2$ -Entwicklung ein, die Farbe der Lösung schlägt nach Gelb um. Das Ende der Reaktion wird durch die Ausbildung zweier Schichten angezeigt. Die obere Schicht enthält das *tert.-Butylthionitrat*, die untere *a.a'-Dimethyl-äthansulfonsäure*. Die obere Schicht, eine gelbliche

<sup>28</sup>) J. Amer. chem. Soc. 59, 1837 [1937].

<sup>29</sup>) J. Amer. chem. Soc. 45, 1967 [1923].

Flüssigkeit, wird i. Vak. destilliert. Die 1. Frakt. mit Sdp.<sub>25</sub> 35–41° enthält Wasser, die 2. Frakt. besteht aus *tert.*-Butylthionitrat, Sdp.<sub>13</sub> 55°;  $n_D^{20}$  1.4728. Ausb. 3.5 g (13 % d. Th.).

Die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  wurden im Dipolmeter 01 nach Dr. habil. K. SLEVOGT gemessen, die Molenbruch( $\gamma$ )-Bereiche und die Steigungen  $d\epsilon/d\gamma$  sind in Tab. 2 zusammengestellt. Es wurden jeweils 5 Lösungen verschiedener Konzentration verwendet, die Funktionen  $\epsilon(\gamma)$  waren linear. Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-IR-Spektrophotometer aufgenommen, die Spektren im Sichtbaren und UV mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ 2.

Tab. 2. Molenbruchbereiche und  $d\epsilon/d\gamma$ -Werte der Dipolmomentmessungen

	Molenbruchbereich ( $\times 10^3$ )	$d\epsilon/d\gamma$
<i>tert.</i> -Butylthionitrit		
in Benzol	0.573...4.214	9.77
in Dioxan	0.414...4.472	11.3
in CCl <sub>4</sub>	0.503...4.051	8.45
in CS <sub>2</sub>	0.350...3.081	13.5
<i>tert.</i> -Butylthionitrat		
in Benzol	0.554...2.323	19.8
Tritylthionitrit		
in Benzol	0.160...0.968	6.94
	0.235...1.258	6.90
in CCl <sub>4</sub>	0.255...1.130	6.59

## JOHANN F. CORDES und HELMUT GÜNZLER

### Das Propin/Propadien-Gleichgewicht

Aus dem Hauptlaboratorium und Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingegangen am 8. Dezember 1958)

Die Gleichgewichtslage der Isomerisierungsreaktion Propin  $\rightleftharpoons$  Propadien wurde im Temperaturbereich von 100 bis 370° unter Zuhilfenahme der Infrarotspektroskopie ermittelt.

Bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Alkylgruppe büßt das Acetylen einen Teil seiner spezifischen Reaktionsfähigkeit ein. Die Eigenschaften der neuen Verbindungen erfahren aber wegen der verlängerten Kohlenstoffkette eine bemerkenswerte Bereicherung durch die Möglichkeiten zu intramolekularen Veränderungen der Dreifachbindung; neben einer einfachen Wanderung ist die Umwandlung in zwei Doppelbindungen möglich.

Die Isomerisierung der Dreifachbindung in zwei kumulierte Doppelbindungen, die sogenannte Propargyl-Umlagerung, sollte besonders beim einfachsten substituierten Acetylen, dem Methylacetylen oder Propin zu beobachten sein:

