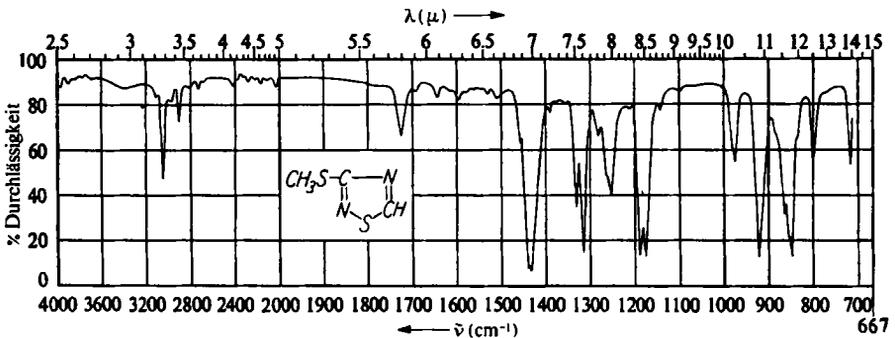


Allerdings lagen unsere Ausbeuten bei der Nacharbeitung nur bei 45–50% (statt „fast quantitativ“), was sich mit Befunden von I. B. DOUGLAS und F. T. MARTIN⁸⁾ ungefähr deckt. Durch Verwendung von Methylenchlorid als Suspensionsmittel und Einhaltung bestimmter Temperatur- und Zeitbedingungen (s. Versuchsteil), ließen sich die Ausbeuten auch bei größeren Ansätzen auf 80–85% d. Th. steigern. Perchlormethylmercaptan trat hierbei auffallenderweise nicht merklich in Erscheinung.

Als günstige Bedingungen für die Synthese von III wurden gefunden: Tiefe Temperatur, pH um den Neutralpunkt, Zweiphasensystem. Im einzelnen wurde so vorgegangen, daß man zu dem in Wasser/Methylenchlorid gelösten (bzw. suspendierten) Isothioharnstoff-Salz gleichzeitig I (in Äther gelöst) und starke Natronlauge zutropfen ließ. Die Isolierung erfolgte in den meisten Fällen mittels Wasserdampfdestillation. — Übelriechende, farbige Harze oder Öle bildeten die Nebenprodukte. Hieraus wurden im Fall II, R = C₆H₅·CH₂, Benzyldisulfid und bei II, R = tert.-C₄H₉, das gemischte Disulfid (CH₃)₂C–S–S–CHCl₂ isoliert. Alkalische Spaltung von II zum Mercaptan und anschließende Sulfonylierung sind als Entstehungsursachen zu vermuten.

Die Alkylmercapto-thiodiazole III bilden Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende, oft schwierig erstarrende Kristalle. In reinem Zustand riechen sie eigenartig würzig, z. T. pyridinähnlich oder auch (bei längerem R) esterartig. Die thermische Stabilität reicht z. B. für Vakuumdestillationen aus. — Sie lösen sich in den meisten Medien, außer Wasser und Petroläther.

Im IR-Spektrum ist deutlich der aromatische Wasserstoff erkennbar (3030/cm); die starke Bande bei 1430/cm ordnen wir, auch auf Grund zahlreicher anderer Thiodiazol-Aufnahmen, einer Ringschwingung zu.



IR-Spektrum von 3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazol

Die Basizität ist sehr gering; nur mit starken Säuren in wasserfreiem Medium können Salze isoliert werden. Einige Schwermetall-Addukte (Molverhältnis 1 : 1) bieten eine gewisse Charakterisierungsmöglichkeit (wie auch beim Thiodiazol selbst⁶⁾). Die Empfindlichkeit dieser Heterocyclen gegen Alkali ist beträchtlich, bereits kalte, verd. Natronlauge zerstört nach einigen Minuten (Schwefelabscheidung).

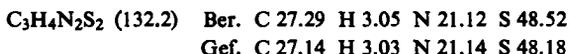
⁸⁾ J. org. Chemistry 15, 795 [1950]; 16, 1297 [1951] (mit R. ADDOR).

Zugabe von 20 ccm Wasser aufgeschlämmt und in einem Bad auf -10° gekühlt. Dann gab man unter starkem Rühren aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig eine Lösung von 48 ccm (0.5 Mol) *Dichlormethansulfenylchlorid* in 250 ccm absol. Äther und eine Lösung von 80 g (2 Mol) Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser im Verlauf von etwa 1 Stde. zu (Reaktionstemperatur s. unten). Nachdem etwa $\frac{1}{4}$ der Lösungen zutropft war, emulgierte das Gemisch und färbte sich orange. Durch Tüpfeln wurde laufend der pH-Wert überwacht (Bereich s. unten). Nach Beendigung wurde 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, dann zur Zerstörung von nicht umgesetztem Sulfenylchlorid und zur Neutralisierung einige ccm Ammoniak- bzw. Ammoniumchloridlösung zugesetzt. Man trennte die Schichten, schüttelte die wäßrige Phase mit je dreimal 50 ccm Äther aus, und engte die vereinigten organischen Phasen auf dem Wasserbad möglichst weit ein. Die Reinigung geschah durch Wasserdampfdestillation; das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach Trocknen mit Calciumchlorid, Filtrieren über Aktivkohle und Abdampfen des Äthers i. Vak. destilliert.

Die Verbindungen lösen sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther und fast gar nicht in Wasser (Methylverbindung etwa 5%).

Zur Darstellung der *Silbernitrat-Additionsverbindungen* wurde 1 Gewichtsteil Thiodiazol in einem Gewichtsteil Methanol gelöst und mit einer gesättigten methanol. Silbernitratlösung im Überschuß versetzt. Methyl- und Äthyl-Verbindung fielen sofort, Butyl- und Benzyl-Verbindung nach etwa 1 Stde. aus. Sie wurden aus Methanol umkristallisiert. Analog geschah die Darstellung der Quecksilberchlorid-Additionsverbindung (Butyl- und Benzyl-Verbindung wurden mit Wasser ausgefällt).

3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazol: Reaktionstemperatur -15 bis -10° , pH 6–8; Ausb. nach Wasserdampfdestillation 29 g (44% d. Th.); Sdp.₁ $53-56^{\circ}$. Zur weiteren Reinigung löste man 10 g Thiodiazol in 50 ccm Petroläther (Sdp. $30-50^{\circ}$) und kristallisierte durch Tiefkühlung um. Anschließend wurde i. Vak. destilliert. Schmp. 32.5° ; Sdp._{0.3} 49° ; Sdp.₁ 56° ; n_D^{25} 1.5991; d_4^{35} 1.364.



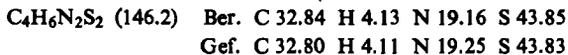
Silbernitrat-Verbindung: Schmp. $76-81^{\circ}$ (Zers.).



Quecksilberchlorid-Verbindung: Schmp. $152-156^{\circ}$ (Zers.).



3-Äthylmercapto-1.2.4-thiodiazol: Analog. Ausb. 45 g (62% d. Th.). Reinigung wie oben. Schmp. -2° ; Sdp._{0.3} 56° ; Sdp.₁ 64° ; n_D^{25} 1.5830; d_4^{18} 1.268.



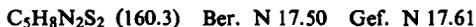
Silbernitrat-Verbindung: Schmp. $153-168^{\circ}$ (Zers.).



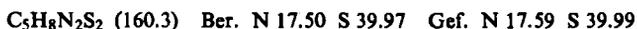
Quecksilberchlorid-Verbindung: Schmp. 150° (Zers.).



3-Isopropylmercapto-1.2.4-thiodiazol: Reaktionstemperatur -8 bis -12° , pH 7–9; Ausb. 36 g (45% d. Th.). Umkristallisiert aus Ligroin + wenig absol. Äthanol. Sdp.₁ 68° ; n_D^{25} 1.5618; d_4^{18} 1.193.



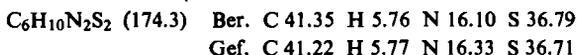
3-n-Propylmercapto-1.2.4-thiodiazol: Reaktionstemperatur -12 bis -8° ; pH 6–8; Ausb. 40 g (50% d. Th.). Umkristallisiert aus Ligroin. Schmp. 3° ; Sdp.₁ 73° ; n_D^{20} 1.5683; d_4^{18} 1.216.



3-n-Butylmercapto-1.2.4-thiodiazol: Wie voranstehend. Ausb. 42 g (48 % d. Th.). Umkristallisiert aus Ligroin. Schmp. 2°¹⁰⁾; Sdp.₁ 84°; n_D^{20} 1.5569; d_4^{18} 1.191.



3-tert.-Butylmercapto-1.2.4-thiodiazol: Reaktionstemperatur -10 bis -6°; pH 7-9; Ausb. 53 g (61 % d. Th.). Umkristallisiert aus Ligroin sowie absol. Äthanol. Schmp. 29°; Sdp._{0.3} 62°; Sdp.₁ 71°; n_D^{25} 1.5471; d_4^{35} 1.159.

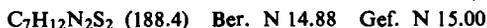


Silbernitrat-Verbindung: Schmp. 216-221° (Zers.).

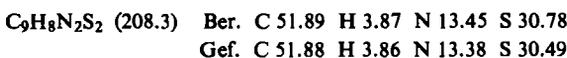


Quecksilberchlorid-Verbindung: Schmp. 224-238° (Zers.).

3-Isomylmercapto-1.2.4-thiodiazol: Reaktionstemperatur -12 bis -8°, pH 7-9; Ausb. 45 g (48 % d. Th.). Umkristallisiert aus Ligroin. Sdp.₁ 94°; n_D^{20} 1.5460; d_4^{18} 1.152.



3-Benzylmercapto-1.2.4-thiodiazol: Reaktionstemperatur -8 bis -5°; pH 8-10. Der Eindampfdruckstand der organischen Phase (vor der Wasserdampfdestillation) wurde zweimal mit je 100 ccm absol. Äther extrahiert und vereinigt mit Aktivkohle behandelt. In die orangefarbene Lösung wurde bei 0° trockener Chlorwasserstoff geleitet. Das zunächst als Öl ausfallende Hydrochlorid kristallisierte allmählich (oft erst nach tagelangem Aufbewahren im Eisschrank). Man dekantierte den Äther, zerlegte das zurückbleibende Hydrochlorid mit wäßriger Hydrogencarbonatlösung, ätherte die freie Base aus und destillierte sie nach Behandeln mit Aktivkohle und Abdestillieren des Äthers. Ausb. 35.5 g (37 % d. Th.). Umkristallisiert aus Ligroin und absol. Äthanol, Schmp. 51°. Sdp._{0.1} 132°; n_D^{25} 1.6242.



Silbernitrat-Verbindung: Schmp. 121-125° (Zers.).



Quecksilberchlorid-Verbindung: Schmp. 99-103° (Zers.).



3. 3-Alkylsulfonyl-1.2.4-thiodiazole (Tab. 1)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer auf -30° gekühlten Lösung von 10 mMol 3-Alkylmercapto-thiodiazol in 200 ccm absol. Äther wurde eine ebenso kalte äther. Lösung von 1.73 g Phthalmonopersäure gegeben. Man beließ die Mischung 2-3 Stdn. bei dieser Temperatur, dann 20-40 Stdn. bei 0°, bis die Reaktion mit Kaliumjodid-Stärkepapier negativ war. Man filtrierte, verdampfte das Lösungsmittel i. Vak., behandelte den Kristallbrei kurz mit 150 ccm heißem Chloroform, filtrierte von der Phthalsäure, neutralisierte mit festem Natriumhydrogencarbonat und dampfte bis zur Trockne ein. Der Rückstand wurde aus Äther/Äthanol umkristallisiert.

Die Verbindungen sind leicht in Äthanol und Chloroform, weniger in Äther, fast gar nicht in Petroläther löslich. Die Wasserlöslichkeit nimmt mit der Länge des Alkylrestes ab.

4. 3-Alkylsulfonyl-1.2.4-thiodiazole (Tab. 2)

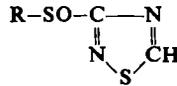
Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10 mMol 3-Alkylmercapto-thiodiazol in 100 ccm absol. Äther wurden bei -15° mit einer äther. Lösung von 3.64 g Phthalmonopersäure versetzt. Nach

¹⁰⁾ Die Verbindung kristallisierte nur aus der Lösung, nicht in Substanz.

3 Stdn. brachte man die Temperatur auf ca. 20° und ließ bis zum Verschwinden des Oxydationsvermögens stehen (Kaliumjodid-Stärkepapier, 10–30 Stdn.). Aufarbeitung wie bei den Sulfoxyden.

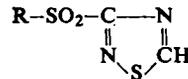
Die Löslichkeiten sind ähnlich wie bei 3., jedoch in Wasser größer.

Tab. 1. 3-Alkylsulfinyl-1.2.4-thiodiazole,



R	Ausb. %	Charakteristik	Analyse	N	S
CH ₃	75	Stäbchen, Schmp. 79°	C ₃ H ₄ N ₂ OS ₂ (148.2)	Ber. 18.91 Gef. 19.02	
C ₂ H ₅	74	Blättchen, Schmp. 65°	C ₄ H ₆ N ₂ OS ₂ (162.2)	Ber. 17.28 Gef. 17.46	39.48 39.27
n-C ₃ H ₇	80	Nadeln, Schmp. 50–51°	C ₅ H ₈ N ₂ OS ₂ (176.2)	Ber. 15.91 Gef. 16.14	36.32 36.04
i-C ₅ H ₁₁	64	Blättchen, Schmp. 87°	C ₇ H ₁₂ N ₂ OS ₂ (204.3)	Ber. 16.14 Gef. 16.14	31.34 31.10

Tab. 2. 3-Alkylsulfonyl-1.2.4-thiodiazole,



R	Ausb. %	Charakteristik	Analyse	N	S
CH ₃	86	Säulen, Schmp. 70°	C ₃ H ₄ N ₂ O ₂ S ₂ (164.2)	Ber. 17.07 Gef. 17.29	39.01 38.71
n-C ₃ H ₇	93	Schuppen, Schmp. 73°	C ₅ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ (192.3)	Ber. 14.58 Gef. 14.78	33.30 33.02
tert.-C ₄ H ₉	78	Säulen, Schmp. 114°	C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₂ S ₂ (206.3)	Ber. 13.59 Gef. 13.82	31.05 30.94
i-C ₅ H ₁₁	82	Schuppen, Schmp. 91°	C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₂ S ₂ (220.3)	Ber. 12.72 Gef. 12.91	29.07 28.72

5. 3-Amino-1.2.4-triazol aus 3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazol und Hydrazin: 1.32 g (10 mMol) Methylmercapto-thiodiazol wurden in 50 ccm absol. Äthanol mit 1 ccm 96-proz. Hydrazinhydrat versetzt. Zur Vertreibung des Mercaptans leitete man Stickstoff hindurch. Nach Beendigung der Mercaptan-Entwicklung (ca. 100 Stdn.) trennte man die orangefarbene Lösung vom ausgefallenen Schwefel und dampfte auf 5 ccm ein, wobei Farbaufhellung eintrat. Bei 0° kristallisierten 0.21 g (85% d. Th.) 3-Amino-1.2.4-triazol, das nach Umkristallisieren aus Essigester bei 100° schmolz. Misch-Schmp. mit authent. Material¹¹⁾ ohne Depression.

6. 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol¹⁴⁾: 19.2 g Benzamidin-hydrochlorid (0.1 Mol) wurden in einem Dreihals-Rührkolben in 30 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm Äther überschichtet und auf –15° gekühlt. Unter starkem Rühren und Kühlen wurden dann die Lösungen von 20 g Dichlormethansulfenylchlorid (0.13 Mol) in 25 ccm Äther und von 20 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern so zugegeben, daß die Temperatur nicht über –8° stieg (ca. 3 Stdn.). Nach Entfernen des Kältebades wurde noch eine halbe Stunde gerührt. Die rot-orange Ätherschicht hinterließ, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft, 12 g rotes Öl, das durch zweimalige Destillation i. Vak. gereinigt wurde. Ausb. 6.5 g (40% d. Th.). Zur völligen Reinigung löste man in Äther, fällte mit Chlorwasserstoff das Hydro-

¹¹⁾ J. THIELE und W. MANCHOT, Liebigs Ann. Chem. 303, 45 [1899].

chlorid, zerlegte es nach Abtrennung mit Natriumcarbonat, ätherte aus und destillierte i. Vak. Farblose Kristalle von pyridinähnlichem Geruch, Schmp. 23°, Sdp._{0.3} 78–80°, Sdp.₇₆₀ 271° (Zers.), n_D^{25} 1.6340.

$C_8H_6N_2S$ (162.2) Ber. C 59.21 H 3.73 N 17.27 S 19.76
Gef. C 59.43 H 3.91 N 17.36 S 19.74

Die Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln, außer Wasser und Petroläther, leicht löslich.

Silbernitrat-Additionsverbindung: Schmp. 153° (Zers.).

$C_8H_6N_2S \cdot AgNO_3$ (332.0) Ber. N 12.64 Gef. N 12.47

Quecksilberchlorid-Additionsverbindung: Farblose Nadeln, Schmp. 145° (Zers.).

$C_8H_6N_2S \cdot HgCl_2$ (433.7) Ber. N 6.46 Gef. N 6.42

FRIEDRICH WEYGAND und HELMUT DANIEL

Fragmentierung von *N,N*-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid mit lithiumorganischen Verbindungen zu Äthylen und Dimethyl-vinyl-amin

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 24. Dezember 1960)

N,N-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid wird durch lithiumorganische Verbindungen in einer Fragmentierungsreaktion in Äthylen und Dimethyl-vinyl-amin gespalten.

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über den Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumverbindungen¹⁾ und über Reaktionen mit Trimethylammonium-methylid²⁾ stießen wir beim Versuch der Darstellung eines Ylids aus *N,N*-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid (I) und Phenyllithium oder *n*-Butyllithium³⁾ auf eine interessante Fragmentierungsreaktion.

Nach 48stündigem Schütteln von I mit Phenyllithium in 0.7 *m* ätherischer Lösung bei Raumtemperatur im Schlenk-Rohr bildete sich etwa 1 Mol Äthylen, das als Dibromid identifiziert wurde. Der Gilman-Test war nach dieser Zeit negativ, und es ließen sich 0.17 Mol der Ausgangsbasis als Tetraphenylborat fällen. Der Molekülrest mußte als Dimethyl-vinyl-amin vorliegen, denn durch saure Hydrolyse⁴⁾ in der Hitze und anschließende alkalische Wasserdampfdestillation ließ sich Dimethyl-amin als *p*-Toluolsulfamid identifizieren. Nach der sauren Hydrolyse wurde ferner

1) F. WEYGAND, H. DANIEL und H. SIMON, Chem. Ber. 91, 69 [1958].

2) F. WEYGAND, H. DANIEL und A. SCHROLL, Referat Angew. Chem. 72, 581 [1960].

3) G. WITTIG und T. BURGER, Liebigs Ann. Chem. 632, 85 [1960].

4) K. H. MEYER und H. HOPFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2277 [1921].