

ROLAND MAYER, PETER WITTIG, JÜRGEN FABIAN
und RENATE HEITMÜLLER

Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen, XXXI¹⁾

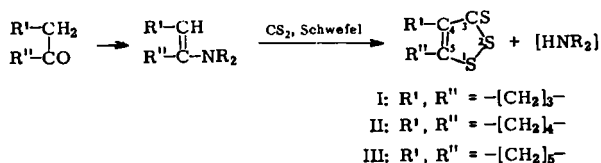
Trithione aus Enaminen, Schwefelkohlenstoff und Schwefel

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 4. Oktober 1963)

Enamine reagieren in der Kälte mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel glatt zu Trithionen. Je nach dem Enamintyp gelangt man zu monosubstituierten oder 4.5-disubstituierten Trithionen. Das Verfahren ist weitgehend verallgemeinerungsfähig.

Theoretische und anwendungstechnische Gründe haben die Trithione (1.2-Dithiolthione-(3)) in letzter Zeit wieder in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Wie wir soeben andeuteten²⁾, fand unser Arbeitskreis eine neuartige, elegante Trithionsynthese in der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Enamine.



Diese einfache und sehr leistungsfähige Umsetzung verläuft in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, wie Dimethylformamid, exotherm schon bei Raumtemperatur. Nach Verdünnen der Lösung mit Wasser kristallisieren feste Trithione meist nach kurzer Zeit aus und lassen sich, falls Schwefel im Unterschuß eingesetzt wurde, ohne Schwierigkeiten rein erhalten. Das während der Reaktion abgespaltene und in der Formelreihe in Klammern gesetzte Amin (in unseren Beispielen: Morpholin, Piperidin oder Dibutylamin) wird durch den überschüssigen Schwefelkohlenstoff als dithiocarbamidsaures Ammoniumsalz gebunden, welches wegen der unterschiedlichen Löslichkeit und der Säurelabilität leicht und vollständig von dem Trithion abzutrennen ist. Die Ausbeuten liegen durchschnittlich zwischen 30 und 60% d. Th.

Da heute zahlreiche Enamine sowohl der Ketone als auch der Aldehyde bekannt³⁾ und bei Beachtung gewisser präparativer Gesichtspunkte auch leicht zugänglich sind³⁾, ergeben sich mannigfaltige Variationsmöglichkeiten. Je nach dem eingesetzten Enamintyp gelangt man zu in 4- oder 5-Stellung monosubstituierten oder 4.5-disubstituierten Trithionen.

¹⁾ XXX. Mittel.: K. GEWALD, H. BÖTTCHER und R. MAYER, J. prakt. Chem., im Druck.

²⁾ J. FABIAN, K. GEWALD und R. MAYER, Angew. Chem. 75, 90 [1963].

³⁾ Vgl. z. B. G. OPITZ und A. GRIESINGER, Liebigs Ann. Chem. 665, 101 [1963]; hier auch Zugang zur früheren Literatur.

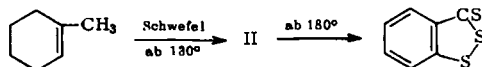
Während in dieser Mitteil. charakteristische Beispiele angeführt sind, wollen wir über eine systematische Veränderung der Substituenten am Enamin und damit auch am Trithion gesondert berichten. Enamine mit Substituenten R' und R'' ergeben grundsätzlich 4.5-disubstituierte Trithione.

Als besonders geeignet erwiesen sich hier die Enamine cyclischer Ketone. So reagiert 1-Morpholino-cyclopenten-(1) glatt mit CS₂ und Schwefel zum 4.5-Trimethylen-trithion (I)²⁾. 1-Morpholino- oder 1-[Di-n-butylamino]-cyclohexen-(1) setzen sich entsprechend zum 4.5-Tetramethylen-trithion (II)²⁾ und 1-Morpholino-cyclohepten-(1) zum 4.5-Pentamethylen-trithion (III) um.

Die Charakterisierung erfolgte u. a. über die mit Methyljodid zu erhaltenden S-Methyl-trithioniumjodide⁴⁾, durch die Elektronenabsorptionsspektren (Werte im Versuchsteil)⁵⁾, und im Falle von I und II durch Vergleich mit authent. Material.

Diese glatte Synthese der Cycloalkeno-trithione ist insofern bedeutungsvoll, als dieser Typ bisher nur durch Einwirkung von P₄S₁₀, bisweilen unter Zusatz von Schwefel, auf 1.3-bifunktionelle Verbindungen, wie β-Dicarbonylverbindungen^{6,7)} und alkylierte β-Ketodithiosäuren⁸⁾ zugänglich ist und nicht oder nur in mäßiger Ausbeute⁹⁾ durch thermische Schwefelung^{4,10)} entsprechender organischer Verbindungen.

Wir konnten zwar soeben feststellen⁹⁾, daß 1-Methyl-cyclohexen-(1) bei Einwirkung von elementarem Schwefel schon ab 130° und *unterhalb von 170°* ausschließlich in Tetramethylen-trithion (II) übergeht, doch bildet sich bei den normalerweise üblichen *höheren* Schwefelungstemperaturen das Dehydrierungsprodukt von II, nämlich Benzotrithion^{7,9)}. Diese Umwandlung erfolgt erst ab 180°⁹⁾.



Es verwundert daher nicht, daß wir bei der oben beschriebenen, sehr schonenden Synthese ausschließlich II und kein Benzotrithion erhalten. Da aber II einfach und nahezu quantitativ zum Benzotrithion dehydrierbar ist⁹⁾, wird dieses jetzt auch indirekt über die Enamin-Synthese bequem zugänglich.

Definierte Trithione fallen bei unserer Synthese immer dann an, wenn das Enamin bezüglich der Doppelbindungslage einheitlich ist. Während sich beispielweise das über

4) B. BÖTTCHER und A. LÜTTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 [1947]; E. KLINGSBERG, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2934 [1961].

5) Zur näheren Erläuterung vgl. R. MAYER, P. ROSMUS und J. FABIAN, J. Chromatogr. [Amsterdam], im Druck.

6) Dtsch. Bundes-Pat. 909097 v. 28. Febr. 1951 (Erf. A. LÜTTRINGHAUS und U. SCHMIDT), C. **1954**, 10104; Diplomarb. U. SCHMIDT, Univ. Freiburg/Brsg. 1951; N. LOZAC'H und L. LEGRAND, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **234**, 1291 [1952]; A. LÜTTRINGHAUS, H. TREFZGER und U. SCHMIDT, Angew. Chem. **67**, 274 [1955]; L. LEGRAND, Bull. Soc. chim. France **1959**, 1599; U. SCHMIDT, A. LÜTTRINGHAUS und H. TREFZGER, Liebigs Ann. Chem. **631**, 129 [1960]; M. FRÖDE, Diplomarb. Techn. Univ. Dresden 1961; E. HOFFMANN, Diplomarb. Techn. Univ. Dresden 1963.

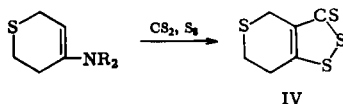
7) L. LEGRAND, Y. MOLLIER und N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim. France **1953**, 327.

8) A. THULLIER und J. VIALLE, Bull. Soc. chim. France **1962**, 2194.

9) R. MAYER, E. HOFFMANN und J. FAUST, J. prakt. Chem., im Druck.

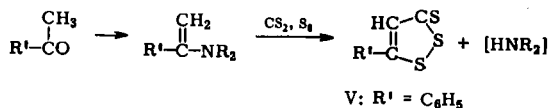
10) Vgl. W. A. PRYOR, „Mechanismus of Sulfur Reaktionen“, McGraw-Hill Book Company, Inc. (New York, San Francisco, Toronto, London) 1962.

1-Thia-cyclohexanon-(4) leicht zugängliche¹¹⁾ 4-Morpholino-thiacyclohexen-(3) eindeutig, aber wegen der Labilität des Enamins mit geringer Ausbeute, zu dem bisher unbekanntem Trithion IV umsetzt, entstehen aus dem nur schwer trennbaren Enamingemisch des Thiacyclopentanons-(3) mehrere Trithione, deren Abtrennung und Charakterisierung mit einer kombinierten dünn-schichtchromatographischen und spektroskopischen Methode⁵⁾ vorgenommen wurde.



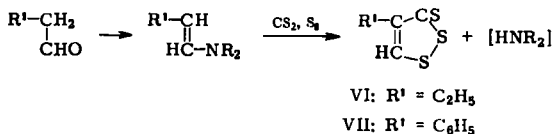
Da die Trithionbildung sehr spezifisch erfolgt, kann man bei unsymmetrischen Vertretern aus der Stellung der Substituenten auf die Struktur des Ausgangs-Enamins schließen und auch Enamingemische erkennen.

Während aus den bisher erwähnten Ausgangs-Enaminen 4.5-disubstituierte Trithione erhältlich sind, gelangt man von den Enaminen der Methylketone, falls sie eine endständige Enamindoppelbindung enthalten, grundsätzlich zu in 5-Stellung monosubstituierten Trithionen.



So ist beispielsweise das 5-Phenyl-trithion (V) sehr glatt aus einem Enamin des Acetophenons, z. B. dem Morpholinoderivat, zugänglich. Auch aliphatische Methylketone reagieren entsprechend, bilden aber oftmals keine einheitlichen Enamine, was eine Trennung der beiden Trithione erforderlich macht.

Eine wertvolle präparative Ergänzung ergibt sich aus der Umsetzung der Enamine substituierter Acetaldehyde mit CS₂ und Schwefel, da hier ausschließlich in 4-Stellung monosubstituierte Trithione resultieren:



Als Beispiel seien die Synthese des 4-Äthyl-trithions (VI) aus Butyraldehyd und die Darstellung des 4-Phenyl-trithions (VII) aus Phenylacetaldehyd angeführt, deren Charakterisierung durch Analyse, sowie Schmelzpunkts- und Spektrenvergleich mit authent. Material erfolgte.

Auch die Synthese des Trithions selbst gelingt nach dieser Methode im Prinzip äußerst leicht und eindeutig, wenn man ein Enamin des Acetaldehyds entsprechend mit CS₂ und Schwefel umsetzt. Die Ausbeute ist aber wegen der Instabilität dieser Enamine noch gering. Wir beschäftigen uns gegenwärtig eingehender mit dieser Reaktion.

¹¹⁾ R. MAYER und K. FUNK, unveröffentlicht. Daten siehe Versuchsteil.

Obwohl wir bisher keine Zwischenprodukte bei unserer Trithionsynthese abfangen konnten, ist eine nucleophile Addition des β -ständigen Enaminkohlenstoffs an eine CS_2 -Doppelbindung anzunehmen, wie dies auch bei anderen Enaminumsetzungen, z. B. mit Phenylsenföl¹²⁾, bekannt ist. Nachfolgende Schwefelung und Cyclisierung unter Amin-Eliminierung ergibt dann das Trithion, dessen aus dem CS_2 stammende Thiocarbonylgruppe sich stets am β -ständigen C-Atom der Doppelbindung des Ausgangs-Enamins bildet.

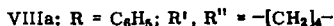
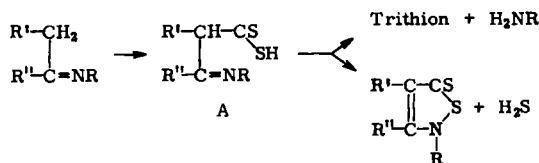
Überraschend ist die schon in der Kälte erfolgende Schwefelung und der Einbau eines S-Atoms unter derart milden Bedingungen. Wie aus den zu beobachtenden Farbeffekten beim Suspensieren von Schwefel im Enamin zu vermuten ist, vermag offensichtlich auch das Enamin in gleicher Weise wie ein gesättigtes Amin¹³⁾ elementaren Schwefel (S_8) zu aktivieren.

Enamine der β -Dicarbonylverbindungen scheinen sich unter vergleichbaren Bedingungen mit CS_2 und Schwefel nicht zu Trithionen umzusetzen. Allerdings sei dies unter Vorbehalt vermerkt, da wir bisher nur β -Piperidino-crotonsäure-äthylester und 2-Pyrrolidino-penten-(2)-on-(4) prüfen konnten.

Desgleichen sind die den Enaminen heteroanalogen ungesättigten Sulfide und Äther nicht zur Reaktion zu bringen, was sicher auf den gegenüber den Enaminen wesentlich verringerten nucleophilen Charakter des β -ständigen Kohlenstoffs zurückzuführen ist.

Als Ausgangsverbindungen dienten hier u. a. das aus Cyclohexanondimethylketal gewonnene 1-Methoxy-cyclohexen-(1)¹⁴⁾ und das 1-n-Butylmercapto-cyclohexen-(1). Wir fanden, daß α,β -ungesättigte Sulfide aus weniger flüchtigen Ketonen und Mercaptanen einfacher als bisher über die Mercaptole direkt durch eine einstufige Umsetzung zu erhalten sind, wenn man das Keton und das Mercaptan bei Gegenwart von etwas *p*-Toluolsulfonsäure erhitzt und für eine azeotrope Auskiesung des Reaktionswassers sorgt. Im Versuchsteil ist eine entsprechende Synthese des 1-n-Butylmercapto-cyclohexens-(1) angeführt.

Wie wir in anderem Zusammenhang festgestellt haben¹⁵⁾, sind aber im Gegensatz zu den vorstehend erwähnten Vertretern die Ketimine der Umsetzung zugänglich. Dies ist insofern bedeutungsvoll, als wir hier erstmalig das auch bei den Enaminen anzunehmende und durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs entstandene Zwischenprodukt, die Dithiocarbonsäure A, abfangen konnten. Dies und die durch Vergleich mit authent. Präparaten gesicherte Stellung der Trithionsubstituenten stützen zugleich den von uns vorgeschlagenen Reaktionsablauf bei der Enaminumsetzung. Als präpa-



12) Vgl. R. FUSCO, G. BIANCHETTI und S. ROSSI, Gazz. chim. ital. 91, 825 [1961]; S. HÜNIG, K. HÜBNER und E. BENZING, Chem. Ber. 95, 926 [1962].

13) Vgl. R. E. DAVIS und H. F. NAKSHBENDI, J. Amer. chem. Soc. 84, 2085 [1962].

14) H. WIELAND und P. GARBSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2490 [1926].

15) R. MAYER und J. JENTZSCH, 26. und 28. Mitteil., J. prakt. Chem., im Druck.

rativ äußerst bedeutungsvoll erwies sich nun, daß die Ketimine mit CS₂ und Schwefel in einer Konkurrenzreaktion ebenso glatt und bei Beachtung gewisser Versuchsbedingungen auch vorrangig zu 1.2-Thiazolin-thionen-(5) (VIII), einem neuartigen Heterocyclus, zu reagieren vermögen¹⁵⁾. Die Enamine sind dazu nicht in der Lage, da ihnen ein H-Atom am Aminstickstoff fehlt. Hier sind daher die Trithione alleinige Umsetzungsprodukte.

Anile reagieren ausschließlich zu dem Heterocyclus VIII und bilden auch nicht in Spuren ein Trithion. Im Versuchsteil ist als Beispiel die Umsetzung des Cyclohexanon-anils mit CS₂ und Schwefel zu VIIIa angeführt (vgl. l. c.¹⁵⁾).

Oxime, Hydrazone und Semicarbazone konnten unter vergleichbaren Bedingungen bisher weder zu Trithionen noch zu VIII umgesetzt werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmp. sind korrigiert. λ_{\max} in 96-proz. Äthanol, Angaben in μ (log ϵ).

Darstellung der Trithione

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehenen 250-ccm-Dreihalskolben verteilt man 6 g (0.19 Grammatome) *Schwefelpulver* in 40 ccm reinem Dimethylformamid und 45.5 g (0.6 Mol) *Schwefelkohlenstoff* und tropft unter kräftigem Rühren 0.2 Mol des jeweiligen *Enamins* zu. Durch Außenkühlung mit Wasser sorgt man für eine Innentemperatur von etwa 15° und rührt nach Zugabe des Enamins noch 2–4 Std. bei Raumtemperatur. Der Schwefel geht unter Verfärbung des Reaktionsgemisches bald in Lösung. Die Reaktionsmischung wird dann in 400 ccm Wasser eingerührt, wobei sich feste Trithione, wie I bis V und VII, als Rohprodukte meist schon nach wenigen Minuten kristallin abscheiden. Durch Erwärmen des Festproduktes mit halbkonz. Schwefelsäure zersetzt man dann anhaftendes Dithiocarbamat, verdünnt mit Wasser, kühlt ab und wäscht das abgefrittete Trithion säurefrei. Durch Umkristallisieren oder Sublimation gelingt dann leicht eine evtl. erforderliche weitere Reinigung, die auch chromatographisch erfolgen kann. Flüssige Trithione, wie VI, werden vorteilhaft in Chloroform aufgenommen und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

4.5-Trimethylen-trithion (5.6-Dihydro-4 H-cyclopenta[d]1.2-dithiolthion-(3)) (I): Aus *1-Morpholino-cyclopenten-(1)*¹⁶⁾ in bis zu 60-proz. Ausb. (bez. auf im Unterschub zugesetzten Schwefel). Gelborangefarbene Nadeln mit charakteristischem Pilzgeruch. Schmp. 123° (durch Sublimation). Mit authent. Material übereinstimmend^{7,17)}. λ_{\max} : 221 (3.96), 241 (3.74), 283 (3.74), 330 (3.73), 410 (4.01).

C₆H₆S₃ (174.3) Ber. C 41.34 H 3.47 S 55.19 Gef. C 40.72 H 3.56 S 55.44

Methyljodid-Addukt von I: Aus Essigester gelbe Nadeln vom Schmp. 152.0–153.5°.

C₆H₆S₃·CH₃J (316.3) Ber. J 40.13 S 30.42 Gef. J 40.74 S 30.49

4.5-Tetramethylen-trithion (4.5.6.7-Tetrahydro-benzo-1.2-dithiolthion-(3)) (II): Aus *1-Morpholino-cyclohexen-(1)*¹⁶⁾ in 40-proz. Ausb. oder aus *1-[Di-n-butylamino]-cyclohexen-(1)*¹⁸⁾

¹⁶⁾ S. HÜNIG und W. LENDLE, Chem. Ber. 93, 909 [1960].

¹⁷⁾ U. SCHMIDT, A. LÜTTRINGHAUS und H. TREFZGER, Liebigs Ann. Chem. 631, 129 [1960].

¹⁸⁾ S. HÜNIG, E. BENZING und E. LÜCKE, Chem. Ber. 90, 2833 [1957].

in 35-proz. Ausb. Orangefarbene Kristalle mit schwachem Pilzgeruch. Schmp. 102° (durch Sublimation). Mit authent. Material übereinstimmend^{7,17)}. λ_{\max} : 225 (3.99), 240 sh (3.76), 279 (3.83), 314 (3.72), 408 (4.02).

$C_7H_8S_3$ (188.3) Ber. C 44.64 H 4.28 S 51.08 Gef. C 44.26 H 4.58 S 51.50

4.5-Pentamethylen-trithion (5.6.7.8-Tetrahydro-4-H-cyclohepta[d]1.2-dithiolthion-(3)) (III): Aus 1-Morpholino-cyclohepten-(1)¹⁹⁾ in 50–55-proz. Ausb. Gelborangefarbene Nadeln vom Schmp. 98.5° (aus Cyclohexan), vgl. l. c.⁸⁾. λ_{\max} : 229 (4.10), 243 sh (3.92), 280 (3.93), 310 (3.83), 412 (4.04).

$C_8H_{10}S_3$ (202.4) Ber. C 47.48 H 4.98 S 47.54 Gef. C 47.57 H 5.06 S 48.14

Methyljodid-Addukt von III: Schmp. 158° (aus Essigester).

$C_8H_{10}S_3 \cdot CH_3J$ (344.4) Ber. J 36.86 S 27.94 Gef. J 36.75 S 27.95

6.7-Dihydro-4-H-thiopyrano[3.4-d]1.2-dithiolthion-(3) (IV): Aus 4-Morpholino-1-thia-cyclohexen-(3), das aus 1-Thia-cyclohexanon-(4) und Morpholin ohne Katalysator in Benzol unter Auskreisen des Reaktionswassers hergestellt wurde (Ausb. 95% d. Th.; Sdp._{0.5} 110°; Schmp. 32–35°). Nach chromatographischer Reinigung und Sublimation Ausb. an *IK* etwa 6% d. Th.; orangegelbe Nadeln vom Schmp. 122.5°. λ_{\max} : 228 (4.09), 244 sh (3.73), 274 (3.71), 313 (3.67), 408 (4.01).

$C_6H_6S_4$ (206.4) Ber. S 62.15 Gef. S 62.45

5-Phenyl-trithion (V): Aus 1-Morpholino-1-phenyl-äthen, das in Anlehnung an l. c.¹²⁾, aber mit aktiviertem Wofatit P als Katalysator, gewonnen wurde (Ausb. 30% d. Th.; Sdp._{0.1} 82 bis 84°). Ausb. 45% d. Th. Schwach nach Pilzen riechende rotorangefarbene Blättchen vom Schmp. 126.5° (aus Methylcyclohexan). In allen Eigenschaften mit authent. Material übereinstimmend⁴⁾. λ_{\max} : 229 (4.11), 248 sh (4.01), 272 (4.03), 316 (4.28), 433 (4.02).

$C_9H_6S_3$ (210.4) Ber. C 51.38 H 2.88 S 45.75 Gef. C 50.29 H 2.61 S 45.57

4-Äthyl-trithion (VI): Aus 1-Diäthylamino-buten-(1)²⁰⁾ in 50-proz. Ausb. Rotes Öl vom Sdp.₁₂ 163° und Schmp. 20° (an Al_2O_3 chromatographiert). Identifizierung durch Vergleich mit authent. Material²¹⁾. Nach dünn-schichtchromatographischer Reinigung λ_{\max} : 224 (4.08), 241 sh (3.90), 271 (3.80), 315 (3.81), 410 (4.00).

Methyljodid Addukt von VI: Nahezu quantitative Ausb. in Nitromethan²²⁾. Goldgelbe Blättchen vom Schmp. 160°.

$C_5H_6S_3 \cdot CH_3J$ (304.3) Ber. J 41.72 S 31.62 Gef. J 41.92 S 31.96

4-Phenyl-trithion (VII): Aus 1-Piperidino-2-phenyl-äthen²³⁾ in 30-proz. Rohausb. Rot-orangefarbene Blättchen vom Schmp. 121–122°, die mit authent. Material übereinstimmen⁴⁾. λ_{\max} : 238 (4.14), 281 (3.68), 318 (3.65), 420 (3.91).

$C_9H_6S_3$ (210.4) Ber. S 45.75 Gef. S 45.51

Methyljodid-Addukt von VII: Aus Essigester nahezu quantitative Ausb. Gelbe Nadeln vom Schmp. 172°.

$C_9H_6S_3 \cdot CH_3J$ (351.3) Ber. J 36.13 S 27.38 Gef. J 36.00 S 27.43

19) L. BIRKOFER, S. M. KIM und H. D. ENGELS, Chem. Ber. **95**, 1495 [1962].

20) G. OPITZ, H. HELLMANN und H. W. SCHUBERT, Liebigs Ann. Chem. **623**, 112 [1959].

21) L. LEGRAND und N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim. France **1955**, 79.

22) N. J. LEONARD und J. A. ADAMCIK, J. Amer. chem. Soc. **81**, 595 [1959].

23) Nach C. MANNICH und H. DAVIDSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2106 [1936].

1-Butylmercapto-cyclohexen-(1): 24.5 g (0.25 Mol) *Cyclohexanon* und 22.4 g (0.25 Mol) *n-Butylmercaptan* wurden nach Zusatz einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure unter Zwischenschalten eines Wasserabscheiders unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung durch Destillation über eine Kolonne. Ausb. 19 g (45% d. Th.), Sdp._{2.5} 95°; n_D^{20} 1.5088.

$C_{10}H_{18}S$ (170.3) Ber. C 70.52 H 10.66 S 18.82 Gef. C 70.71 H 10.59 S 18.65

2-Phenyl-3.4-tetramethylen-1.2-thiazolinthion-(5) (*VIIIa*): 34.6 g (0.2 Mol) *Cyclohexanon-anil*²⁴⁾ wurden, wie oben bei den Trithionen beschrieben, mit CS_2 und Schwefel umgesetzt und nach 4stdg. Rühren bei 20° in 400 ccm Wasser eingegossen. Den zunächst schmutzig braunen Festkörper extrahierte man mit heißem Methanol (Rückstand: 17–20 g eines gelben, nicht identifizierten Festproduktes) und isolierte das in der Kälte auskristallisierende Gemisch von *VIIIa* und Diphenylthioharnstoff, dessen Abtrennung durch kurzes Erhitzen mit konz. Kaliumhydroxidlösung gelang. Ausb. etwa 6 g (etwa 12% d. Th.). Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 134° (aus Cyclohexan). λ_{max} : 262 (3.86), 377 (4.27).

$C_{13}H_{13}NS_2$ (247.4) Ber. C 63.11 H 5.30 N 5.66 S 25.93

Gef. C 63.17 H 5.80 N 5.41 S 25.88

Methyljodid-Addukt von VIIIa: Aus den Komponenten ohne Lösungsmittel dargestellt. Ausb. nahezu quantitativ. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 155–160°.

$C_{13}H_{13}NS_2 \cdot CH_3J$ (389.3) Ber. J 32.37 N 3.60 S 16.47 Gef. J 33.56 N 3.93 S 16.61

²⁴⁾ Dargestellt nach G. REDDELIEN und O. MEYN, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 345 [1920].