

Klaus Hartke¹⁾, Eckhard Schmidt²⁾, Mariano Castillo²⁾ und Juan Bartulin

Heterosubstituierte Fulvene, II³⁾

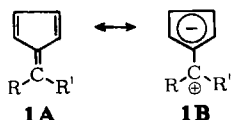
6.6-Bis-alkylmercapto-fulvene und 6-Dialkylamino-6-alkylmercapto-fulvene

Aus dem Instituto Central de Química der Universität Concepción, Chile

(Eingegangen am 5. Mai 1966)

Cyclopentadienylnatrium setzt sich mit Trithiokohlensäureestern zu Fulvensalzen **4** um, die durch Alkylierung in 6.6-Bis-alkylmercapto-fulvene **5** übergeführt werden. *N.N.S.S'*-Tetraalkyl-dithiocarbamidiumsalsze **8**, die durch Alkylierung von *N.N*-Dialkyl-dithiourethanen entstehen, bilden mit Cyclopentadienylnatrium 6-Dialkylamino-6-alkylmercapto-fulvene **9**. Die IR-, UV- und NMR-Spektren von **5** und **9** werden diskutiert.

Die Beteiligung der dipolaren Grenzformel **1B** am Grundzustand der klassischen 6.6-Dialkyl- und 6.6-Diaryl-fulvene ist gering, wie u. a. die Dipolmomente beweisen⁴⁾. **1B** wird durch Substituenten mit einsamen Elektronenpaaren in 6-Stellung entscheidend stabilisiert und als Folge davon nimmt der aromatische Charakter derartiger Fulvene zu.



Als elektronenspendende Substituenten R und R' kommen vor allem Heteroatome der 5. und 6. Gruppe des Periodensystems in Betracht (z. B. R = R' = Dialkylamino, Alkylmercapto oder Alkoxy).

Meerwein und Mitarbb.⁵⁾ synthetisierten einzelne heterosubstituierte Fulvene. Von Hafner und Mitarbb.^{6,7)} wurden die Eigenschaften und Reaktionen von zahlreichen Fulvenen mit einem Heterosubstituenten in 6-Stellung untersucht. Gleichzeitig mit unserer ersten Mitteilung³⁾ erschien eine weitere Publikation aus dem Arbeitskreis um Hafner⁸⁾, in der auch Fulvene mit zwei Dialkylamino- und Alkoxygruppen in 6-Stellung charakterisiert wurden. Kürzlich erhielten Gompper und Kutter⁹⁾ einige Vertreter der schon von uns beschriebenen³⁾ Gruppe der 6.6-Bis-alkylmercapto-fulvene durch Reaktion von Cyclopentadienylnatrium mit Schwefelkohlenstoff und anschließende Alkylierung.

¹⁾ Neue Anschrift: Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie, Marburg/Lahn.

²⁾ Auszug aus den Diplomarbeiten von E. Schmidt und M. Castillo, Univ. Concepción, Chile 1964.

³⁾ I. Mitteil.: K. Hartke, Tetrahedron Letters [London] **38**, 2737 (1964).

⁴⁾ Sammelreferate über Fulvene: J. H. Day, Chem. Reviews **53**, 167 (1953); E. D. Bergmann in: J. W. Cook, Progress in Organic Chemistry, Bd. 3, S. 81, Butterworth, London 1955.

⁵⁾ H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).

⁶⁾ K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1963).

⁷⁾ K. Hafner, K. H. Vöpel, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel, Angew. Chem. **75**, 35 (1963).

⁸⁾ K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. **678**, 39 (1964).

⁹⁾ R. Gompper und E. Kutter, Chem. Ber. **98**, 2825 (1965).

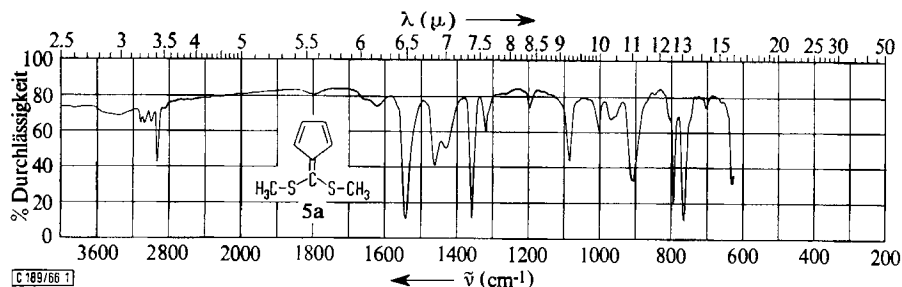
7 ist inzwischen von *Gompper* und *Kutter*⁹⁾ durch Alkylierung von Cyclopentadien-thiocarbonsäure mit Äthylenbromid dargestellt worden.

Die Fulvenstruktur der erhaltenen Verbindungen ergibt sich aus den IR- und UV-Spektren. Da letztere bereits von *Gompper* und *Kutter*⁹⁾ mitgeteilt wurden, möchten wir nur auf die auffallend starke bathochrome Verschiebung der Hauptabsorptionsbande im Vergleich zu anderen Fulvenen hinweisen (Tab. 1).

Tab. 1. UV-Hauptabsorptionsbanden von Fulvenen

Verbindung	λ_{\max} [m μ]	log ϵ	Lösungsmittel
Fulven ¹³⁾	242	4.16	Äthanol
6.6-Dimethyl-fulven ¹⁴⁾	265	3.9	Isooctan
6.6-Diäthoxy-fulven ⁸⁾	293	4.26	n-Hexan
6-Dimethylamino-6-äthoxy-fulven ⁸⁾	328	4.41	n-Hexan
6.6-Diphenyl-fulven ¹⁵⁾	328	4.4	Äthanol
6.6-Bis-dimethylamino-fulven ⁸⁾	342	4.44	n-Hexan
6.6-Äthylendimercapto-fulven (7) ^{2, 9)}	355	4.21	Chloroform

In den IR-Spektren der 6.6-Bis-alkylmercapto-fulvene (Abbild. 1) findet sich die erste Fulvenbande, die wahrscheinlich von einer gekoppelten Schwingung der exocyclischen Doppelbindung mit den Ringdoppelbindungen herrührt, bei 1558–1543/cm. Sie ist im Vergleich zu den 6.6-Dialkyl- und 6.6-Diaryl-fulvenen¹⁶⁾ oder 6-Dimethylamino-fulven⁶⁾ intensiver und stark nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Man findet sie auch bei Fulvenen, die in 6-Stellung neben einer Dialkylaminogruppe als Heterosubstituenten eine Alkyl- oder Arylgruppe aufweisen¹⁷⁾. Andere charakteristische Fulvenbanden liegen in den sonst üblichen Bereichen: bei 1361–1351/cm (sehr scharf) und bei 769–746/cm (vermutlich Deformationsschwingung der vier benachbarten Wasserstoffatome am Fulvenring).



Abbild. 1. IR-Spektrum des 6.6-Bis-methylmercapto-fulvens (5a) als Film

¹³⁾ J. Thiec und J. Wiemann, Bull. Soc. chim. France [5] 23, 177 (1956).

¹⁴⁾ M. T. Murphy und A. C. Duggan, J. Amer. chem. Soc. 71, 3347 (1949).

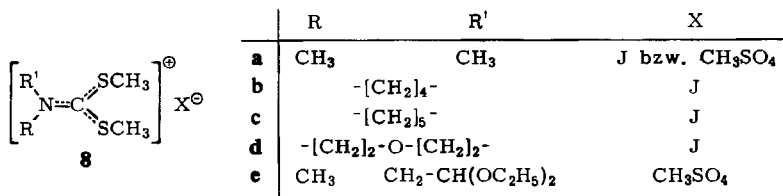
¹⁵⁾ E. D. Bergmann und Y. Hirshberg, Bull. Soc. chim. France [5] 17, 1091 (1950).

¹⁶⁾ Für eine ausführliche Diskussion solcher IR-Spektren s. J. C. Wood, R. M. Eloffson und D. M. Saunders, Analytic. Chem. 30, 1339 (1958); J. H. Day und R. Jenkins, J. org. Chemistry 23, 2039 (1958).

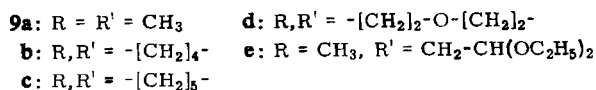
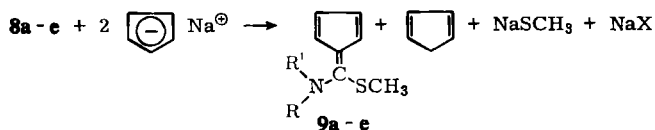
¹⁷⁾ Staatsexamensarbeit von L. Sepúlveda, Univ. Concepción, Chile 1964.

6-Dialkylamino-6-alkylmercapto-fulvene

In den *N,N*-Dialkyl-dithiourethanen ist die C=S-Doppelbindung infolge Konjugation mit dem freien Elektronenpaar der Aminogruppe nicht mehr hinreichend reaktiv, um einen unmittelbaren Angriff des Cyclopentadienyl-Anions zu ermöglichen. Durch Alkylierung des Schwefelatoms mit Methyljodid oder Dimethylsulfat läßt sich aber der elektrophile Charakter des zentralen Kohlenstoffatoms entscheidend erhöhen. Man erhält auf diese Weise die *N,N*-Dialkyl-*S,S'*-dimethyl-dithiocarbamidiumsalze **8a–e**; **8a** entsteht auch durch Methylierung von Trimethyliminodithiocarbonat.



Sämtliche Salze **8a–e** bilden mit 2 Mol Cyclopentadienylnatrium in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur im Verlaufe einiger Stunden die 6-Dialkylamino-6-alkylmercapto-fulvene **9a–e**.



Die Fulvenstruktur von **9a–e** ergibt sich aus den entsprechenden UV-, IR- und NMR-Spektren. Die UV-Spektren der 6-Dialkylamino-6-alkylmercapto-fulvene sind denen der 6,6-Bis-alkylmercapto-fulvene (**5a–c** und **7**) in Maxima und Extinktion sehr ähnlich, wie Tab. 2 zeigt.

Tab. 2. UV-Spektren der 6-Dialkylamino-6-alkylmercapto-fulvene
(Lösungsmittel: absol. Äthanol)

Verbindung	λ_{\max} [m μ]	log ϵ	λ_{\max} [m μ]	log ϵ
9a	270	3.58	354–356	4.35
9b	270–275	3.45	356–358	4.39
9c	276	3.59	357–358	4.38
9d	278	3.66	354	4.43

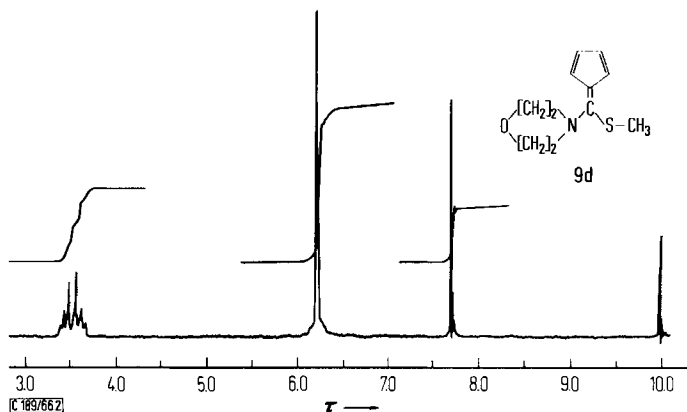
Wie bei den 6,6-Bis-alkylmercapto-fulvenen ist auch in den IR-Spektren von **9a–e** die erste Fulvenbande stark nach kleinen Wellenzahlen verschoben (1550–1530/cm). Weitere charakteristische Banden findet man bei 1361–1351 und 752–740/cm.

Tab. 3. NMR-Daten der 6-Dialkylamino-6-alkylmercapto-fulvene
(Lösungsmittel: CCl_4 oder DCCl_3 , TMS als innerer Standard)

Verbindung	Protonenart	δ (τ)	relat. Fläche	
9a	S—CH ₃	7.75	3	Singulett
	N—CH ₃	6.74	6	Singulett
	CHRing	3.55	4	Multiplett
9c	S—CH ₃	7.67	3	Singulett
	N—CH ₂ —	6.22	4	Singulett (breit)
	—[CH ₂] ₃ —	8.29	6	Singulett (breit)
	CHRing	3.70	4	Multiplett
9d	S—CH ₃	7.72	3	Singulett
	CH ₂ Morpholinring	6.22	8	Singulett
	CHFünfring	3.53	4	Multiplett

Die NMR-Signale (Tab. 3) der mit den Heteroatomen unmittelbar verbundenen CH₂- und CH₃-Gruppen sind zum Teil stark nach niederen Feldern verschoben. Dies deutet auf eine stärkere Beteiligung der dipolaren Grenzstrukturen, also auf den Onium-Charakter der Heteroatome.

Am geringsten ist diese Verschiebung für die S—CH₃-Gruppe (7.67—7.75 τ); ihr Resonanzsignal findet sich bei etwa gleicher Feldstärke wie das anderer S—CH₃-Gruppen, die mit einem sp²-Kohlenstoff verbunden sind (vgl. Methylvinylsulfid: SCH₃ bei 7.75 τ ¹⁸). Im Gegensatz dazu beobachtet man das Signal der S—CH₃-Gruppe im 6,6-Bis-methylmercapto-fulven bei 7.52 τ ⁹); hier sollten Grenzstrukturen mit partiell positivem Schwefel stärker beteiligt sein. Beim Fulven **9d** fällt die Resonanzfrequenz der N—CH₂-Gruppen mit derjenigen der O—CH₂-Gruppen zusammen;



Abbild. 2. NMR-Spektrum des 6-Morpholino-6-methylmercapto-fulvens (**9d**) bei 60 MHz
(Lösungsmittel DCCl_3 , TMS als innerer Standard)

¹⁸) NMR-Spectra Catalog, Spektrum No. 36, Varian Associates. Palo Alto, Californien 1962.

anstelle des charakteristischen Morpholinspektrums¹⁹⁾ erscheint ein scharfes Singulett bei 6.22 τ (Abbild. 2). Auch durch Wechsel des Lösungsmittels (z. B. Pyridin) ließ sich keine Aufspaltung der Protonen des Morpholinringes erreichen.

Dipolmomente

Als quantitatives Kriterium für die Beteiligung dipolarer Grenzstrukturen am Grundzustand der Fulvene kann man die entsprechenden Dipolmomente heranziehen (Tab. 4).

Tab. 4. Dipolmomente heterodisstituierter Fulvene



in Benzol bei 20°

R	R'	Debye	R	R'	Debye
OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	3.6 ⁸⁾	Piperidino	SCH ₃	4.5
—S—CH ₂ —CH ₂ —S—		3.75	N(CH ₃) ₂	OC ₂ H ₅	4.5 ⁸⁾
N(CH ₃) ₂	SCH ₃	4.4	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	5.45 ³⁾ 5.4 ⁸⁾

Die Gruppe mit dem kleinsten Dipolmoment sind die Bis-alkoxy- und Bis-alkylmercapto-fulvene. Substituiert man eine Alkoxy- oder Alkylmercapto-Gruppe durch eine Dialkylamino-Gruppe, dann nimmt das Dipolmoment um annähernd ein Debye zu. Eine erneute Substitution der noch verbliebenen Alkoxy- oder Alkylmercapto-Gruppe durch eine weitere Dialkylamino-Gruppe erhöht das Dipolmoment abermals um ein Debye. Mit wachsendem Dipolmoment nimmt auch die Beständigkeit der heterodisubstituierten Fulvene zu. Während Vertreter der ersten Gruppe leicht polymerisieren, sind die Bis-dialkylamino-fulvene chemisch sehr stabil.

Beschreibung der Versuche

Die spektroskopischen Daten wurden mit Hilfe der folgenden Geräte erhalten: UV-Spektren mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II, IR-Spektren mit dem PE 237 B der Firma Perkin-Elmer und Kernresonanzspektren mit dem Varian A 60. Zur Messung der Dipolmomente diente das Dipolmeter 01 der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb. Die in Benzol als Lösungsmittel bei 20° erhaltenen Meßdaten wurden nach dem Verfahren von Guggenheim²⁰⁾ und Smith²¹⁾ ausgewertet.

Zur Darstellung von Natriumsand wurde geschmolzenes Natrium in Xylol mit dem Ultraturrax (Fa. Janke & Kunkel) zerstäubt. Tetrahydrofuran wurde zunächst über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, mehrere Tage über Natrium stehengelassen, 24 Stdn. mit Natriumsand unter Rückfluß erhitzt, destilliert und über gepreßtem Natrium aufbewahrt.

6.6-Bis-methylmercapto-fulven (5a): Zu einer Suspension von 3.45 g (0.15 g-Atom) *Natriumsand* in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran wird unter Reinststickstoff und zeitweiligem Kühlen in Eis 10.0 g (0.15 Mol) *Cyclopentadien* getropft. Zu der orangefarbenen Lösung gibt man im Verlaufe von 30 Min. bei 0° 6.9 g (0.05 Mol) *Dimethyltrithiocarbonat*. Dann wird eine weitere Stde. bei 0° und 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt; anschließend werden tropfenweise

¹⁹⁾ NMR Spectra Catalog, Spektrum No. 83, Varian Associates, Palo Alto, Californien 1962.

²⁰⁾ E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1949); **47**, 573 (1951).

²¹⁾ I. W. Smith, Trans. Faraday Soc. **46**, 394 (1950).

21.3 g (0.15 Mol) *Methyljodid* zugesetzt. Nach 1 Stde. schüttelt man mit 100 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung durch, trocknet die organische Phase kurze Zeit mit Kaliumcarbonat oder Calciumsulfat, zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und destilliert den Rückstand an der Ölpumpe. Man erhält 4.0 g (47%) eines roten Öls, Sdp._{0.1} 68–69°.

$C_8H_{10}S_2$ (170.3) Ber. C 56.42 H 5.92 S 37.66 Gef. C 56.76 H 6.16 S 37.37

IR-Hauptbanden (Film): 2924, 1543, 1460, 1357, 1085, 909, 792, 758/cm.

6-Methylmercapto-6-äthylmercapto-fulven (5b): Wie unter **5a** beschrieben, jedoch mit 23.4 g (0.15 Mol) *Äthyljodid* anstelle von *Methyljodid*. Man erhält 3.25 g (37%) eines roten Öls, Sdp._{0.35} 96–98°.

$C_9H_{12}S_2$ (184.3) Ber. C 58.69 H 6.57 S 34.75 Gef. C 58.18 H 6.61 S 35.45

IR-Hauptbanden (Film): wie **5a**.

6-Methylmercapto-6-isopropylmercapto-fulven (5c): Wie unter **5a** beschrieben, jedoch mit 25.5 g (0.15 Mol) *Isopropyljodid* anstelle von *Methyljodid*. Man erhält 3.95 g (40%) eines roten Öls, Sdp._{0.2} 86–88°.

$C_{10}H_{14}S_2$ (198.3) Ber. C 60.55 H 7.11 S 32.33 Gef. C 59.88 H 7.03 S 32.46

IR-Hauptbanden (Film): wie **5a**.

6.6-Äthylendimercapto-fulven (7): Zu einer Lösung von 0.1 Mol *Cyclopentadienyl-natrium* in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran (vgl. **5a**) gibt man 13.1 g (0.05 Mol) *2-Methylmercapto-1.3-dithiolium-methosulfat (6)*¹². Nach 2 Stdn. wird aufgearbeitet, wie unter **5a** beschrieben. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Ligroin mit Tierkohle umkristallisiert. Man erhält 6.4 g (76%) gelbrote Kristalle, Schmp. 96–98°.

$C_8H_8S_2$ (168.3) Ber. C 57.10 H 4.80 S 38.06 Gef. C 57.60 H 5.11 S 38.80

IR-Hauptbanden (bis 1250/cm in C_2Cl_4 ; bis 625/cm in CS_2): 1558, 1451, 1359, 1282, 1087, 926, 808, 750/cm.

N.N.S.S'-Tetramethyl-dithiocarbamidium-jodid bzw. -methosulfat (8a)

a) 13.5 g (0.1 Mol) *Dimethyldithiocarbamidsäure-methylester*²² werden in 42.6 g (0.3 Mol) *Methyljodid* gelöst und 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Die ausgefallenen gelben Kristalle werden abfiltriert und mit heißem Aceton gewaschen. Man erhält 22.2 g (80%), Schmp. 95–96°.

$C_5H_{12}NS_2J$ (277.1) Ber. J 45.78 N 5.05 Gef. J 45.70 N 4.97

b) 13.5 g (0.1 Mol) *Dimethyldithiocarbamidsäure-methylester* werden in 12.6 g (0.1 Mol) *Dimethylsulfat* 1 Stde. auf 80° erwärmt. Die viskose Flüssigkeit kristallisiert beim Abkühlen.

Wie vorstehend unter a) beschrieben, wurden die folgenden Jodide **8b**–**d** aus den entsprechenden Dithiourethanen erhalten:

-dithiocarbamidium-jodid	Schmp.	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen J N
<i>S.S'</i> -Dimethyl- <i>N.N</i> -tetramethylen- (8b)	124–126°	97	$C_7H_{14}NS_2J$ (303.1)	Ber. 41.80 4.61 Gef. 40.80 4.80
<i>S.S'</i> -Dimethyl- <i>N.N</i> -pentamethylen- (8c)	105–107°	85	$C_8H_{16}NS_2J$ (317.1)	Ber. 40.00 4.41 Gef. 39.82 4.07
<i>S.S'</i> -Dimethyl- <i>N.N</i> -[3-oxapentamethylen]- (8d)	116–118°	76	$C_7H_{14}NOS_2J$ (319.1)	Ber. 39.75 4.38 Gef. 40.00 4.77

²²) A. D. Ainley, W. H. Davies, H. Gudgeon, J. C. Harland und W. A. Sexton, J. chem. Soc. [London] 1944, 151.

N,S,S'-Trimethyl-*N*-[2.2-diäthoxy-äthyl]-dithiocarbamidium-methosulfat (**8e**): 73.5 g (0.5 Mol) *Methylaminoacetaldehyd-diäthylacetal* werden in 200 ccm absol. Äthanol gelöst, das 9–10 g Ammoniak enthält. Man tropft im Verlaufe von 30 Min. unter Rühren bei Raumtemperatur 38 g (0.5 Mol) *Schwefelkohlenstoff* hinzu und nach weiteren 60 Min. 71 g (0.5 Mol) *Methyljodid*. Anschließend wird noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, dann das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und danach mit Äther extrahiert. Aus der Ätherphase erhält man 82 g (69%) *N-Methyl-N-[2.2-diäthoxy-äthyl]-dithiocarbaminsäure-methylester*, Sdp._{0.14} 108°, n_D^{20} 1.5332.

C₉H₁₉NO₂S₂ (237.3) Ber. N 5.90 S 27.01 Gef. N 6.24 S 27.28

23.7 g (0.1 Mol) des vorstehenden *Dithiourethans* werden 4 Stdn. mit 12.6 g (0.1 Mol) *Dimethylsulfat* auf 80° erhitzt. **8e** fällt als viskoses, in Tetrahydrofuran lösliches Öl an.

6-Dimethylamino-6-methylmercapto-fulven (**9a**): Zu einer Suspension von 2.3 g (0.1 g-Atom) *Natriumsand* in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran wird unter Reinststickstoff und zeitweiligem Kühlen in Eis 6.6 g (0.1 Mol) *Cyclopentadien* getropft. Zu der orangefarbenen Lösung gibt man bei 0° 13.85 g (0.05 Mol) fein zerriebenes *Jodid 8a*. Anschließend wird noch 2 Stdn. in Eis und 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, mit 100 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung durchgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus Ligroin mit Tierkohle umkristallisiert. Man erhält 6.0 g (72%) gelbe Kristalle, Schmp. 36°.

C₉H₁₃NS (167.2) Ber. C 64.65 H 7.84 N 8.38 S 19.14
Gef. C 64.33 H 8.23 N 8.68 S 19.25

IR-Hauptbanden (bis 1250/cm in CCl₄, bis 625/cm in CS₂): ~1550, 1447, 1374, 1351, 1121, 1018, 900, 823, 745/cm.

6-Pyrrolidino-6-methylmercapto-fulven (**9b**): Wie unter **9a** beschrieben, setzt man 15.1 g **8b** mit 0.1 Mol *Cyclopentadienylnatrium* um. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird destilliert. Man erhält 7.2 g (75%) eines rötlichen Öls, Sdp._{0.05} 132°.

C₁₁H₁₅NS (193.2) Ber. C 68.37 H 7.82 N 7.25 S 16.56
Gef. C 68.17 H 8.10 N 7.56 S 16.76

IR-Hauptbanden (Film): 1531, 1447, 1379, 1353, 1335, 1026, 886, 740, 652/cm.

6-Piperidino-6-methylmercapto-fulven (**9c**): Wie unter **9a** beschrieben, setzt man 15.8 g (0.05 Mol) **8c** mit 0.1 Mol *Cyclopentadienylnatrium* um. Aus Äther mit Tierkohle nach Abkühlen auf –70° erhält man 8.2 g (79%) gelbe Kristalle, Schmp. 71–73°.

C₁₂H₁₇NS (207.3) Ber. C 69.52 H 8.26 N 6.75 S 15.47
Gef. C 69.22 H 8.76 N 6.53 S 14.91

IR-Hauptbanden (bis 1250/cm in C₂Cl₄, bis 625/cm in CS₂): 1541, 1449, 1383, 1368, 1355, 1125, 746/cm.

6-Morpholino-6-methylmercapto-fulven (**9d**): Wie unter **9a** beschrieben, setzt man 15.9 g (0.05 Mol) **8d** mit 0.1 Mol *Cyclopentadienylnatrium* um. Aus Ligroin mit Tierkohle erhält man 9.9 g (95%) gelbe Kristalle, Schmp. 98–99°.

C₁₁H₁₅NOS (209.2) Ber. C 63.11 H 7.22 N 6.69 S 15.32
Gef. C 63.45 H 7.30 N 6.63 S 15.16

IR-Hauptbanden (bis 1250/cm in C₂Cl₄, bis 625/cm in CS₂): 1546, 1449, 1383, 1351, 1122, 1011, 912, 748/cm.

6-[Methyl-(2.2-diäthoxy-äthyl)-amino]-6-methylmercapto-fulven (**9e**): Wie unter **9a** beschrieben, setzt man 18.1 g (0.05 Mol) **8e** mit 0.1 Mol *Cyclopentadienylnatrium* um. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird destilliert. Man erhält 8.1 g (60%) eines rötlichen Öls, Sdp._{0.14} 130–131°.

C₁₄H₂₃NO₂S (269.3) Ber. N 5.20 S 11.90 Gef. N 5.34 S 12.16

IR-Hauptbanden (bis 1250/cm in C₂Cl₄, bis 625/cm in CS₂): 1541, 1445, 1372, 1199, 1089, 1068, 746/cm.

[189/66]