

Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen. 35<sup>1)</sup>

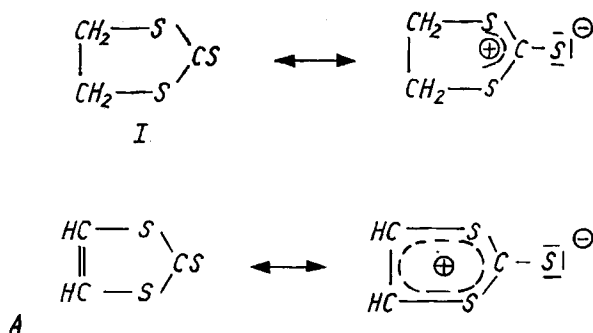
## Folgereaktionen des Äthylentrithiocarbonats (1,3-Dithiolan-2-thion) und seiner S-Methyl-carbeniumsalze. Ein Vergleich mit 1,3-Dithiolthion-(2)

VON ROLAND MAYER UND KLAUS SCHÄFER

### Inhaltsübersicht

Äthylentrithiocarbonat (I) reagiert unterschiedlich zum 1,3-Dithiolthion-(2) (A) mit Aminen unter Ringspaltung zu Thioharnstoffen (II) oder vereinzelt unter Kondensation zu Azomethinen. Der Mechanismus wird erörtert. Ebenso wie A ist I durch Salzbildung an der Thiocarbonylgruppe zu aktivieren und setzt sich dann mit CH-aciden Verbindungen und primären bzw. sekundären Aminen um. Der Ring wird dabei nicht gespalten und bleibt auch bei der Hydrolyse, Alkohololyse und Sulphydrolyse erhalten.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung schwefelhaltiger Pseudoaromaten interessierten uns die Eigenschaften des schon lange bekannten<sup>2)</sup> Äthylentrithiocarbonats(1,3-Dithiolan-2-thion) (I). Dieser cyclische Tri-thiokohlensäureester ist ein an der C—C-Doppelbindung hydriertes Isotri-thion(1,3-Dithiolthion-(2)) (A), über das wir soeben ausführlicher berichtet haben<sup>3)</sup>.



<sup>1)</sup> 34. Mittel.: R. RADEGLIA u. R. WAGNER, Z. Chem. 4, 145 (1964).

<sup>2)</sup> A. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. 123, 64, 83 (1862).

<sup>3)</sup> R. MAYER u. B. GEBHARDT, Chem. Ber. 97, 1298 (1964).

I ließ sich bisher trotz vielfältiger Bemühungen<sup>3)</sup> nicht zu A dehydrieren. Das ist insofern überraschend, als A infolge seines „aromatischen Charakters“<sup>3)</sup> energieärmer als I und damit bildungsbegünstigt sein sollte. Offensichtlich ist aber die Mesomeriestabilisierung der S—CS—S-Gruppierung in I schon sehr weitgehend.

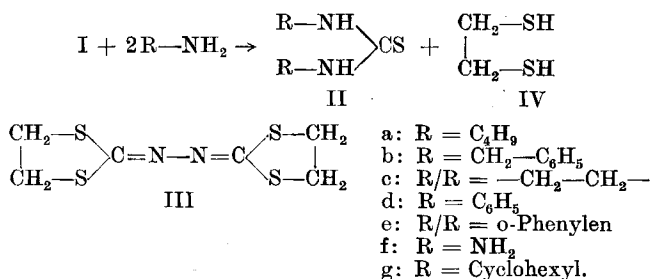
Es erhebt sich nun die Frage, ob nicht auch die soeben von uns beschriebenen<sup>3)</sup> Folgereaktionen von A allein auf das Vorhandensein der Trithiokohlensäure-Gruppierung im 5-Ring zurückzuführen sind und der pseudoaromatische Heterocyclus in diesem Zusammenhang belanglos ist.

Diese Fragestellung erscheint auch insofern berechtigt, als kürzlich das 1,3-Dithiolium-Kation als neues pseudoaromatisches Ion postuliert wurde<sup>4)</sup>, die Kriterien des pseudoaromatischen Zustandes aber bis heute problematisch sind.

### Äthyltrithiocarbonat (I) und Amine

Schon vor 100 Jahren war bekannt<sup>2)</sup>, daß Trithiokohlensäureester mit Anilin zu Diphenylthioharnstoff reagieren und Ammoniak unter drastischen Bedingungen die Ester in Ammoniumrhodanid und die entsprechenden Mercaptane zerlegt. An anderen Beispielen hat sich dieses Spaltprinzip dann später bestätigt<sup>5)6)</sup>.

Auch das Äthyltrithiocarbonat (I) fügt sich zunächst in dieses Bild<sup>7)</sup> und fungiert als Thiocarbonylierungsmittel: Läßt man auf I in siedendem Äthanol doppelmmolare Mengen eines primären aliphatischen Amis, wie Butylamin, Benzylamin oder Äthylendiamin, längere Zeit einwirken, so entstehen Thioharnstoffe des Typs II (a, b, c) und in einer Nebenreaktion die SCHIFFSchen Basen des Typs XIV.



<sup>4)</sup> E. KLINGSBERG, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3410 (1962).

<sup>5)</sup> M. DELEPINE u. P. SCHVING, Bull. Soc. chim. France [4] **7**, 894 (1910); B. HOLMBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 164 (1914).

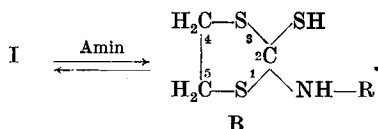
<sup>6)</sup> Vgl. Z. EL-HEWEHI, E. TAEGER u. F. RUNGE, J. prakt. Chem. [4] **18**, 275 (1962).

<sup>7)</sup> Vgl. J. A. DURDEN, H. A. STANSBURY u. W. H. CATLETTE, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3082 (1960).

Bei primären aromatischen Aminen, wie Anilin oder o-Phenylendiamin, kommt es ebenfalls zur Bildung von II d bzw. II e, doch ist ein Zusatz von Alkali erforderlich.

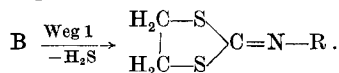
Hydrazinhydrat<sup>8)</sup> verhält sich bei einem Molverhältnis von 2:1 gegenüber I wie ein aliphatisches primäres Amin und bildet Thiocarbohydrazid (II f). Eine Besonderheit ist nur insofern gegeben, als bei überschüssigem I eine zweiseitige Reaktion am Hydrazin erfolgt, wobei das farblose, hochschmelzende und von uns auch auf anderem Wege (siehe unten) erhaltene Azin III resultiert.

Phenylhydrazin vermag unter diesen Bedingungen — auch im Überschuß eingesetzt — den Ring von I nicht mehr zu spalten. Vielmehr entsteht, entsprechend der Oximbildung mit Hydroxylamin<sup>9)</sup>, das schon beschriebene<sup>10)</sup> Phenylhydrazon von I. Zweifellos wird bei diesen Reaktionen das Amin nucleophil an die polare Thiongruppierung angreifen und ein lockeres, unkonjugiertes Addukt B mit tetragonalem C in 2-Stellung bilden:

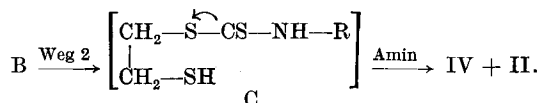


Die Triebkraft der weiteren Schritte sollte das Konjugationsbestreben und die Rückbildung des trigonalen Kohlenstoffs sein.

Unproblematisch erscheint Weg 1, der die Konjugation durch Abspaltung von H<sub>2</sub>S wieder herstellt. Nach diesem Prinzip reagieren Hydroxylamin<sup>9)</sup>, Phenylhydrazin<sup>10)</sup>, in untergeordnetem Maße die aliphatischen primären Amine und bei einem besonderen Molverhältnis auch Hydrazin (→ Azin III). Der Ring wird dabei nicht gespalten.



Eine Stabilisierung ist aber auch durch Aufnahme eines weiteren nucleophil angreifenden Aminmoleküls möglich, wobei sich der Ring öffnet und letzten Endes ein Thioharnstoff II entsteht (Weg 2).



<sup>8)</sup> Vgl. W. H. MILLS u. H. SCHINDLER, J. chem. Soc. [London] **123**, 312 (1923); L. F. AUDENRIETH, E. SCOTT u. P. S. KIPPUR, J. org. Chemistry **19**, 733 (1954); G. HALLMANN, J. RINGHARDT u. U. FISCHER, Chem. Ber. **90**, 537 (1957).

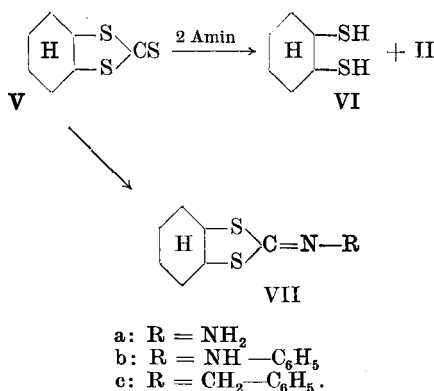
<sup>9)</sup> A. MIOLATI, Liebigs Ann. Chem. **262**, 77 (1891).

<sup>10)</sup> F. RUNGE, Z. EL-HEWEHI, H.-J. RENNER u. E. TAEGER, J. prakt. Chem. [4] **11**, 284 (1960).

Wir verzichten bewußt auf die Formulierung eines Senföles als Zwischenprodukt<sup>6)</sup>, für das wir keinerlei experimentelle Anzeichen fanden. Auch C<sup>5)</sup> konnten wir weder als Mercaptoverbindung fassen noch durch Abfangreaktionen nachweisen. Der Weg 2 kann nur dann von Bedeutung sein, wenn (wie bei B) die C—S-Bindung zwischen den Positionen 1 und 2 relativ leicht spaltet und der Schwefel das Bindungselektronenpaar übernehmen kann. Anderenfalls wird die Ringöffnung erschwert oder Weg 1 bevorzugt sein.

Wie wir gezeigt haben<sup>3)</sup>, ist ersteres beim Isotrithion (A) gegeben. Primäre Amine vermögen den Ring unter normalen Bedingungen nicht zu öffnen. Nur mit Alkalien erfolgt Spaltung zwischen den Positionen 1 und 2 bzw. 2 und 3, und es entsteht das übrigens auf diesem Wege erstmalig zugänglich gewordene 1,2-Dimercaptoäthen<sup>3)</sup>.

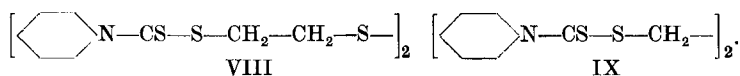
Auch elektronenschiebende Gruppierungen sollten den Ring stabilisieren und die Reaktion nach Weg 1 lenken. Dies ist experimentell am 4,5-Tetramethylen-1,3-dithiolanthion-(2) (V) zu bestätigen: Es reagiert zwar mit Cyclohexylamin, Äthylendiamin und Anilin zu 1,2-Dimercapto-cyclohexan (VI) und zu dem entsprechenden Thioharnstoff II (c, d, g), bildet aber mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin<sup>11)</sup> die Hydrazone VIIa bzw. VIIb (Weg 1). Auch Benzylamin spaltet den Ring nicht, sondern kondensiert zu dem Azomethin VIIc. Das Äthyltrithiocarbonat (I) wird unter diesen Bedingungen von Benzylamin oder Hydrazin sofort unter Ringspaltung angegriffen.



Die besondere Stabilität des heterocyclischen 5-Ringes in V im Vergleich zu I geht auch daraus hervor, daß V mit sekundären Aminen in alkoholischer Lösung nicht, Äthyltrithiocarbonat (I) aber sofort reagiert. So setzt es

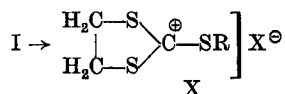
<sup>11)</sup> Vgl. W. H. MILLS u. H. SCHINDLER, J. chem. Soc. [London] **123**, 320 (1923).

sich mit überschüssigem Piperidin vor allem<sup>12)</sup> zum Disulfid VIII<sup>13)</sup> oder unter besonderen Bedingungen zu IX<sup>14)15)</sup> um. Ein Thioharnstoff ließ sich in keinem Falle isolieren, auch keine Spiroverbindung, wie bei dem ringhomologen Trimethylentrithiocarbonat angegeben<sup>15)</sup>.



### S-Methyl-carbeniumsalze des Äthylen-trithiocarbonats

Weder die Thiocarbonylgruppe in I noch die in A ist mit CH-aciden Verbindungen unter Kondensation zur Reaktion zu bringen. Die Thiocarbonylaktivität sollte aber beispielsweise durch S-Alkylierung zu steigern sein und das S-Alkylcarbeniumkation (Typ X) besonders gut kondensieren. Wir konnten dies am Isotrithion (A) bestätigen<sup>3)</sup>, dessen Methojodid sich glatt mit CH-aziden Verbindungen unter Kondensation umsetzt und auch mit Aminen die entsprechenden Azomethine bildet. GOMPPER berichtete in einer Kurzmitteilung<sup>16)</sup> soeben über die besondere Reaktivität des Typs Xc bei Kondensationsreaktionen, gab aber noch keine experimentellen Einzelheiten bekannt<sup>17)</sup>. Aus einer gleichzeitig erschienenen Veröffentlichung aus dem Arbeitskreis von R. WIZINGER<sup>18)</sup> kann man entnehmen (vgl. S. 2171), daß zwar I mit Dimethylsulfat in das Methosulfat zu überführen und daraus das Perchlorat zu erhalten ist, dieses aber nicht kondensationsfähig sein soll.



- a: R = CH<sub>3</sub>; X = J  
 b: R = CH<sub>2</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Br; X = Br  
 c: R = CH<sub>3</sub>; X = CH<sub>3</sub>O-SO<sub>3</sub>  
 d: R = CH<sub>3</sub>; X = ClO<sub>4</sub>.

<sup>12)</sup> Über ein mit überschüssigem Piperidin erhaltenes Piperidiniumsalz vgl. F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH u. R. EMMOTT, J. chem. Soc. [London] **1953**, 292.

<sup>13)</sup> Vgl. R. DELABY, CHR. WAROLIN, P. CHABRIER u. P. PIGANOL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 1671 (1950); **232**, 1676 (1951).

<sup>14)</sup> Vgl. CHR. WAROLIN u. R. DELABY, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **240**, 204 (1955).

<sup>15)</sup> TH. P. JOHNSTON, C. R. STRINGFELLOW u. A. GALLAGHER, J. org. Chemistry **27**, 4068 (1962).

<sup>16)</sup> R. GOMPPER u. E. KUTTER, Angew. Chem. **75**, 919 (1963).

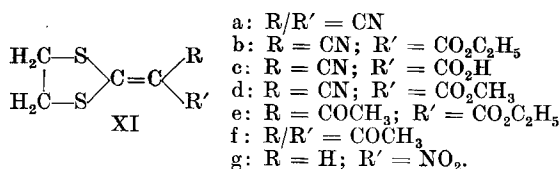
<sup>17)</sup> Über Salzbildung an Trithiocarbonaten vgl. H. LECHER, F. GRAF, C. HEUCK, K. KÖBERLE, F. GNÄDINGER u. F. HEYDWEILLER, Liebigs Ann. Chem. **445**, 53 (1925); L. SODER u. R. WIZINGER, Helv. chim. Acta **42**, 1733, 1779 (1959).

<sup>18)</sup> R. WIZINGER u. D. DÜRR, Helv. chim. Acta **46**, 2167 (1963).

Die gut kristallisierenden Salze Xa und Xb wurden von uns erhalten, als wir die Alkylierungsmittel Methyljodid bzw. p-Brom-phenacyl-bromid bei Raumtemperatur auf in Nitromethan gelöstes Äthylentriithiocarbonat (I) einwirken ließen. Xc entstand als rotbraunes Öl durch kurzzeitiges Erhitzen von I mit Dimethylsulfat ohne Lösungsmittel. Aus einer ätherischen Lösung von Xc konnte mit Perchlorsäure das Perchlorat Xd gefällt werden.

Für die geplanten Umsetzungen mit nucleophilen Agentien erwies sich das S-Methyl-carbeniumjodid Xa als gut geeignet. In allen Fällen greift der nucleophile Partner mit seinem freien Elektronenpaar am positivierten C-Atom des Salzes Xa an, und unter Eliminierung von Methylmercaptan entstehen die entsprechenden Kondensationsprodukte.

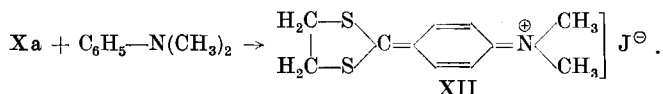
Reaktion mit C-Basen: Die Umsetzung von Xa mit CH-aciden Verbindungen ergibt cyclische Ketenmercaptale des Typs XIa—XIg, wenn man als Kondensationsmittel alkoholisches Alkali verwendet. Da aber Xa im alkalischen Medium relativ unbeständig ist, können nur reaktive Methyleneverbindungen umgesetzt werden.



Die Konstitution der Verbindungen XI wurde durch Elementaranalyse, ultrarotspektroskopische Untersuchungen und im Falle von XIa, XIb und XIc durch Mischschmp. mit authentischem Material<sup>19)</sup> gesichert.

Die Säure XIc erhielten wir durch Hydrolyse des Esters XIb mit alkoholischem Alkali.

Das Methojodid Xa kondensiert mit Dimethylanilin in Eisessig zu einem resonanzstabilisierten Farbsalz ( $\lambda_{\text{max}}$  495 m $\mu$  (4,56), in Methanol), dem wir in Analogie zu den vergleichbaren und bekannten Umsetzungen mit den 1,3-Dithiolium-<sup>4)</sup> bzw. Benzo-1,3-dithiolium-Salzen<sup>17)</sup> die Struktur XII zusprechen (vgl. auch l. c.<sup>16)</sup><sup>18)</sup>).

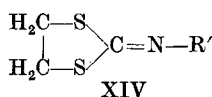
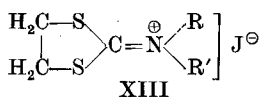


Das entsprechende vom Isotrithion A abgeleitete und in XII statt der Äthylen- eine Vinylengruppierung enthaltende Farbsalz absorbiert bei 515 m $\mu$ <sup>4)</sup>.

<sup>19)</sup> R. GOMPPER u. W. TÖPFEL, Chem. Ber. **95**, 2861 (1962); dargestellt aus CS<sub>2</sub> und der entsprechenden methylenaktiven Verbindung.

Bei diesen Kondensationsreaktionen verhält sich demnach das hydrierte und nicht vollaromatische I wie der „Pseudoaromat“ A<sup>3)</sup>. Beide sind nicht direkt mit C-Basen zu kondensieren, werden aber durch Salzbildung aktiv und kondensationsfähig.

Einwirkung von N-Basen: Die ersten faßbaren Produkte bei der Einwirkung primärer Amine auf das Jodid Xa sind die gut kristallisierenden Hydrojodide der SCHIFFSchen-Basen XIIIa—d, die der sekundären Amine die Immoniumsalze XIIIe—f.



a: R = H; R' = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

b: R = H; R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

c: R = H; R' = -CH<sub>2</sub>- (dimer)

d: R/R' = H

e: R/R' = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

f: R/R' = -[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>-

a: R' = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

b: R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

c: R' = -CH<sub>2</sub>- (dimer)

Die Hydrojodide XIIIa—c lassen sich mit wäßrigem Alkali unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure in die entsprechenden Azomethine XIVa—c überführen. Da XIII d<sup>20)</sup>, dargestellt aus Xa und Ammoniumacetat in heißem Eisessig, selbst unter schwach alkalischen Bedingungen<sup>21)</sup> eine Ringspaltung erleidet, wurde es mit AgSCN bzw. AgCl in Äthanol in das bekannte Hydrothiocyanat<sup>22)</sup> bzw. Hydrochlorid<sup>20)21)</sup> übergeführt und damit strukturell gesichert.

Überschüssiges Hydrazinhydrat setzt sich in glatter Reaktion in Eisessig mit Xa direkt zu dem schon oben beschriebenen Azin III um.

Die aus Morpholin bzw. Piperidin und Xa erhaltenen Produkte sind auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften (siehe unten) Immoniumsalze (XIIIe, f). Das Jod ist ionogen gebunden und in heißem Alkohol gegen das Perchloratanion austauschbar. Die Verbindungen XIIIe und XIII f sind in kaltem Wasser und heißem Alkohol gut, dagegen in Benzol und Äther völlig unlöslich.

Charakteristische Absorptionen treten im UV bei 225 und 258 mμ (XIIIe) bzw. bei 228 und 253 mμ (XIII f) auf. Die kurzwelligeren Banden liegen somit im Absorptionsbereich (219—232 mμ)<sup>23)</sup> einfacher Immoniumkationen.

<sup>20)</sup> Vgl. L. GLUTZ, Liebigs Ann. Chem. 153, 313 (1870).

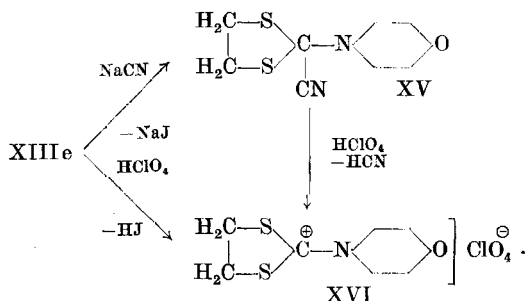
<sup>21)</sup> J. R. SIEGEL u. D. H. ROSENBLATT, J. Amer. chem. Soc. 80, 1753 (1958).

<sup>22)</sup> Vgl. TH. WAGNER-JAUREGG u. M. HÄRING, Helv. chim. Acta 41, 377 (1958). Hydrothiocyanat: Schmp. 125°; Hydrochlorid: Schmp. 220—221°.

<sup>23)</sup> G. OPITZ, H. HELLMANN u. H. W. SCHUBERT, Liebigs Ann. Chem. 623, 117 (1959).

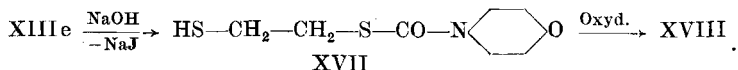
Das durch Delokalisierung der positiven Ladung stabilisierte Carbenium-Immonium-Kation ist seinerseits wieder zu Additionen befähigt. So lagert sich an XIIIe glatt Natriumcyanid an, wobei unter Abspaltung von NaJ eine in wenig polaren Lösungsmitteln gut, dagegen in Wasser unlösliche Verbindung XV entsteht. Hier ist die stark basische Nitrilgruppe homöopolar und nicht ionogen gebunden.

Die Nitrilbande erscheint im IR-Spektrum bei  $2232\text{ cm}^{-1}$ . Mit  $\text{AgNO}_3$  fällt in heißer alkoholischer Lösung kein Silbercyanid.



Heiße alkoholische Perchlorsäure vermag dagegen XV unter Abspaltung von HCN in das ursprüngliche Kation zurückzuverwandeln. Das so entstehende Perchlorat XVI ist mit einem direkt aus XIIIe hergestellten identisch (Schmp.  $169^\circ$ ).

Diese Stabilisierung zu XVI ist offenbar Ausdruck des Überganges vom energiereichen tetragonalen Bindungszustand des C-Atoms 2 im 1,3-Dithiolanring in den energieärmeren trigonalen. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß entsprechend obiger Überlegung beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine wäßrige Lösung des 2-(Morpholino)-4,5-dihydro-1,3-dithioliumjodids (XIIIe) Äthylentrithiocarbonat (I) und Morpholiniumhydrojodid entstehen und wäßriges Alkali durch Ringöffnung ein S-substituiertes Thio-carbamat (XVII) bildet. Die  $\beta$ -ständige Mercaptogruppe in XVII oxydiert sich beim Stehen an der Luft oder sehr rasch durch Bromzusatz zum Disulfid XVIII.

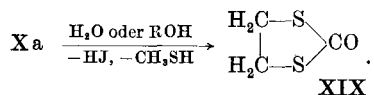


XVIII erhielten wir übrigens auch, als wir Morpholin auf eine äthanolische Lösung von 1,3-Dithiolan-2-on (XIX)<sup>24</sup> einwirken und das Gemisch längere Zeit an der Luft stehen ließen. Benzylamin und XIIIe ergaben Dibenzylthioharnstoff (IIb) und Morpholinium-Hydrojodid.

<sup>24</sup>) A. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **126**, 269 (1863).



Reaktion mit O- und S-Basen: Das S-Methyl-carbeniumjodid Xa wird durch heißes Wasser zersetzt und ergibt unter Abspaltung von HJ und CH<sub>3</sub>-SH in 50–55proz. Ausbeute 1,3-Dithiolan-2-on (XIX).



Diese Entschwefelung sollte noch leichter durch Alkoholyse zu erreichen sein. Wir hatten bald bemerkt, daß beim Umkristallisieren des S-Methyl-carbeniumjodids Xa aus Methanol oder Äthanol und nach längerem Erhitzen eine Aufhellung der sonst rotbraunen Lösung nach gelb erfolgte und dadurch ein weitgehender Verlust an Substanz Xa eintrat. Die weitere Untersuchung ergab, daß einfache Alkohole das Salz Xa in der Hitze vollständig spalten, wobei in 80proz. Ausbeute das 1,3-Dithiolan-2-on neben Methylmercaptan, Jodwasserstoffsäure und dem Alkyljodid des eingesetzten Alkohols entsteht.

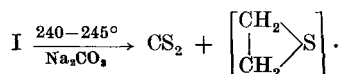
Wegen der Flüchtigkeit des Methylmercaptans und der Irreversibilität des letzten zu XIX führenden Reaktionsschrittes ist die Ausbeute recht hoch. Die Hydrolyse und besonders die Alkoholyse von Xa bieten demnach die präparative Möglichkeit, die C=S-Gruppe in I über das Methojodid Xa in die CO-Gruppe, also I in XIX zu überführen.

Die Sulphydrolyse von Xa mit Schwefelwasserstoff ergab entsprechend Äthylentrithiocarbonat (I) unter Abspaltung von Methylmercaptan (vgl. Versuchsteil).

### Pyrogene Spaltung von Äthylentrithiocarbonat (I)

I ist wesentlich thermolabiler als A. Man kann es zwar im guten Vakuum bei rascher Destillation weitgehend unzersetzt übertreiben, es spaltet aber im Prinzip ähnlich<sup>25)</sup>, wie schon beim Äthylenmonothiocarbonat beschrieben<sup>26)</sup>.

Unter Zusatz katalytischer Mengen wasserfreier Soda zerfällt es bei 240–245° in CS<sub>2</sub> und Äthylensulfid, das polymerisiert oder unter speziellen Bedingungen untergeordnet zum 1,4-Dithian dimerisiert.



<sup>25)</sup> Vgl. TRAN VAN TANG, Diplomarbeit TH Dresden, 1961; hier auch Beschreibung der Pyrolyse weiterer cyclischer Trithiocarbonate.

<sup>26)</sup> D. D. REYNOLDS, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4951 (1957); vgl. auch D. D. REYNOLDS, M. K. MASSAD, D. L. FIELDS, D. L. JOHNSON, J. org. Chemistry **26**, 5109 (1961).

Die Polymeren enthalten Spuren von Schwefel. Im redestillierten  $\text{CS}_2$  konnten wir gaschromatographisch und ultrarotspektroskopisch monomeres Äthylensulfid nachweisen.

Der thermische Zerfall von I und die Pyrolyseprodukte sind von der Menge des zugesetzten Katalysators abhängig. Ohne Katalysator liegt die Zersetzungstemperatur bei  $270\text{--}280^\circ$ , wobei nur geringe Mengen Destillat entstehen und der größte Teil verharzt. Durch Zusatz von 3% Soda erniedrigt sich die Spalttemperatur um etwa  $40^\circ$ , und die Abspaltung von  $\text{CS}_2$  wird quantitativ.

### Zusammenfassung

Die Thiocarbonylgruppe des Äthylentri-thiocarbonats (I) ist reaktiver als die des Isotri-thions (A). Sie kondensiert mit primären Aminen zu SCHIFF-schen Basen und bildet u. a. ein Oxim und ein Phenylhydrazon.

Im Gegensatz zu A unterliegt I zudem leicht einem nucleophilen Angriff unter Ringöffnung.

Beide Verbindungen ergeben glatt S-Alkyl-carbeniumsalze, die ohne Ringspaltung mit C-, N-, O- und S-Basen zu vergleichbaren Produkten reagieren.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unter dem Heiztischmikroskop bestimmt und korrigiert.

#### Äthylentri-thiocarbonat (1,3-Dithiolanthion-(2)) (I)

Nach einer von uns modifizierten<sup>27)</sup> Vorschrift von W. COLTOF<sup>28)</sup>. Wenn die Hälfte der l. c.<sup>28)</sup> angegebenen Menge Alkali verwendet und die Temperatur während der gesamten Reaktionszeit bei  $55^\circ$  gehalten wird, gelangt man zu einer Ausbeute von etwa 45% d. Th.

Aus Äthanol tiefgelbe Spieße vom Schmp.  $32,5\text{--}33^\circ$ .

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Thioharnstoffen (II) aus I

1 Mol Monoamin bzw. 0,5 Mol des Diamins und 0,5 Mol I bzw. V werden in Äthanol bis zur Entfärbung der Lösung unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen und Abkühlen des Reaktionsgemisches wird der Niederschlag abgesaugt und umkristallisiert oder destilliert. Identifizierung von II durch Analyse und Vergleich mit authentischem Material.

<sup>27)</sup> Über Einzelheiten vgl. K. SCHÄFER, geplante Dissertation Technische Universität Dresden.

<sup>28)</sup> W. COLTOF, E. P. 496290 (Chem. Zbl. 1939, I, 2294). Vgl. auch Aust. P. 107123 (Chem. Zbl. 1940, I, 135).

N,N'-Di-n-butyl-thioharnstoff (IIa): Aus n-Butylamin und I. Ausbeute 74% d. Th. Sdp.<sub>14</sub> 122–128°; Schmp. 62° (Benzol-Petroläther).

$C_9H_{20}N_2S$  (188,3) ber.: N 14,89; S 17,02;  
gef.: N 14,75; S 17,51.

N,N'-Dibenzyl-thioharnstoff (IIb): Aus Benzylamin und I. Ausbeute 80% d. Th. Schmp. 148° (Äthanol).

$C_{15}H_{16}N_2S$  (256,3) ber.: N 10,94; S 12,50;  
gef.: N 10,67; S 12,60.

N,N'-Äthylen-thioharnstoff (IIc): Aus Äthylendiamin und I oder V. Ausbeute etwa 90% d. Th. Schmp. 199–200° (Äthanol).

$C_3H_6N_2S$  (102,1) ber.: N 27,45; S 31,34;  
gef.: N 27,16; S 31,29.

N,N'-Diphenyl-thioharnstoff (IIId): Aus Anilin und I bzw. V unter Zusatz von wenig festem KOH. Ausbeute: 33%; Schmp. 154° (Äthanol).

Benzimidazolthion (IIe): Aus o-Phenylendiamin, I und etwas festem KOH. Erhitzungsdauer etwa 2 Tage. Ausbeute 14% d. Th. Farblose Nadeln vom Schmp. 297–301°.

Thiocarbohydrazid (IIIf): 2,7 g (0,02 Mol) I und 2,0 g (0,04 Mol) Hydrazinhydrat. Ausbeute 1,5 g (71% d. Th.). Farblose, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 168–169° unt. Zersetzung (Wasser).

$CH_5N_4S$  (106,1) ber.: C 11,32; H 5,70; N 52,82; S 30,16;  
gef.: C 11,80; H 5,84; N 52,46; S 30,60.

N,N'-Dicyclohexyl-thioharnstoff (IIg): Aus V und Cyclohexylamin. Ausbeute 93% d. Th. Schmp. 182–183°.

### (1,3-Dithiolan-2-on)-azin (III)

a) Molare Mengen I und Hydrazinhydrat werden in äthanolischer Lösung 17 Stunden erhitzt. Der beim Abkühlen ausfallende Festkörper wird aus Eisessig umkristallisiert und ergibt farblose Nadeln vom Schmp. 235°. Ausbeute bei 0,02 molarem Ansatz: 1,6 g (67% d. Th.). Identisch mit dem nach b) erhaltenen Präparat.

b) 5,56 g des unten beschriebenen Salzes Xa, die mit 20 cm<sup>3</sup> Eisessig überschichtet sind, werden langsam unter Kühlung mit 1,20 g Hydrazinhydrat versetzt. Man gießt in Wasser, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Eisessig um. Schmp. 235°; Ausbeute (68% d. Th.).

$C_6H_8N_2S_4$  (236,1) ber.: C 30,53; H 3,41; N 11,86; S 54,20;  
gef.: C 30,54; H 3,50; N 11,85; S 54,50.

### 1,2-Dimercaptoäthan (IV)

In 40–70proz. Ausbeute als Nebenprodukt bei der Umsetzung von I mit Aminen zu II. Charakterisierung (Derivate, Spektren) durch Vergleich mit authentischem Material.

**4,5-Tetramethylen-1,3-dithiolan-2-thion (Cyclohexyltrithiocarbonat) (V)**

In Anlehnung an l. c.<sup>29)</sup> in 80proz. Ausbeute. Schmp. 168° (Äthanol).

Hydrazon (VIIa): Wie üblich aus V und doppeltemolarem Menge Hydrazinhydrat in wenig Äthanol. Ausbeute etwa 80% d. Th. Schmp. 122—124° (aus Äthanol: unscharf, da ab 116° Zersetzung).

$C_7H_{12}N_2S_2$  (188,2) ber.: C 44,68; H 6,43; N 14,88; S 34,01;  
gef.: C 44,74; H 6,77; N 14,78; S 34,36.

Phenylhydrazon (VIIb)<sup>11)</sup>: Entsprechend aus V und Phenylhydrazin. Ausbeute bei 0,01 molarem Ansatz: 2,1 g (80% d. Th.). Schmp. 179—181° (Eisessig bzw. Äthanol).

Benzylimino-Derivat (VIIc): Wie vorstehend aus V und Benzylamin. Ausbeute bei 0,01 molarem Ansatz: 2 g (etwa 76% d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 107—108° (Äthanol).

$C_{14}H_{17}NS_2$  (263,3) ber.: C 63,86; H 6,51; N 5,32; S 24,31;  
gef.: C 63,83; H 6,68; N 5,33; S 24,47.

Mol-Gew. (in Aceton, isotherm) gef. 238.

**1,2-Dimercaptocyclohexan (VI)**

In nahezu quantitativer Ausbeute neben IIc, IID und IIg bei der Umsetzung von V mit Äthylendiamin, Anilin bzw. Cyclohexylamin. Charakterisierung durch Vergleich mit authentischem VI.

 **$\omega, \omega'$ -[Di(N,N-pentamethylen-dithiocarbamoyl)]-diäthylsulfid (VIII)**

3,4 g (0,04 Mol) Piperidin und 2,72 g (0,02 Mol) I werden in wenig Äthanol 4 Stunden im Wasserbad auf 40° erwärmt. Beim Stehen über Nacht bildet sich ein farbloser Niederschlag, den man aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 3,5 g (70% d. Th.). Schmp. 112—114°.

$C_{16}H_{28}N_2S_6$  (440,2) ber.: N 6,33; S 43,61;  
gef.: N 6,05; S 42,48.

**1,2-[Di-(N,N-Pentamethylen-dithiocarbamoyl)]-äthan (IX)**

3,4 g (0,04 Mol) Piperidin und 2,72 g (0,02 Mol) I werden in wenig Äthanol 2—3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei beginnt sich bereits ein farbloser Niederschlag abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird dieser einige Male aus Dioxan umkristallisiert. Schmp. 220—224°. Ausbeute 1 g (28% d. Th.).

$C_{14}H_{24}N_2S_4$  (348,4) ber.: C 48,27; H 6,94; N 8,04;  
gef.: C 48,27; H 7,09; N 7,67.

**2-Methylmercapto-1,3-dithiolan-carbeniumjodid (Xa)**

13,6 g I werden bei Zimmertemperatur in etwa 25 ml Nitromethan gelöst und mit 14,2 g Methyljodid versetzt. Beim Stehen über Nacht bilden sich lange, rotbraune Spießle.

<sup>29)</sup> C. C. J. CULVENOR, W. DAVIES u. K. H. PAUSACKER, J. chem. Soc. [London] 1946, 1050.

Ausbeute 17 g (61% d. Th.). Soll eine besondere Reinigung erfolgen, so kann vorsichtig (Alkoholyse!) aus Äthanol umkristallisiert werden. Orangefarbene Spieße vom Schmp. 97—98,5°.

$C_4H_7JS_3$  (278,2) ber.: J 45,69; S 34,53;  
gef.: J 45,57; S 34,51.

### 2-(p-Bromphenacyl)-mercapto-1,3-dithiolan-carbeniumbromid (Xb)

Es werden getrennt mäßig warme, gesättigte Lösungen von 4,08 g I und 8,34 g p-Bromphenacylbromid in Nitromethan hergestellt. Nach deren Vereinigung läßt man über Nacht stehen und wäscht die sich bildende Kristallmasse nach dem Abtrennen gründlich mit Benzol. Ausbeute 4 g (32% d. Th.); Schmp. 132—134°.

$C_{11}H_{10}Br_2OS_3$  (414,2) ber.: C 31,88; H 2,40; Br 38,59; S 23,22;  
gef.: C 31,76; H 2,53; Br 38,87; S 23,25.

### 2-Methylmercapto-1,3-dithiolan-carbeniummonomethylsulfat (Xc)

I und Dimethylsulfat werden im Verhältnis 1:3 gemischt und bis zum beginnenden Aufschäumen erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich rotbraun. Nach dem Erkalten wird im Ölpumpenvakuum das überschüssige Dimethylsulfat abdestilliert. Xc ist ein rotbraunes Öl, das nicht kristallisiert. Es kann in Eisessig/Pyridin zur Kondensation mit methylenaktiven Verbindungen (z. B. Malonsäuredinitril, Cyanessigsäureäthylester usw.) verwendet werden.

### 2-Methylmercapto-1,3-dithiolan-carbeniumperchlorat (Xd)

Xc und Perchlorsäure ergeben beim Verrühren in ätherischer Lösung einen farblosen bis hellbraunen Niederschlag, der nach dem Abtrennen gründlich mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Schmp. 89—95° (beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt explosionsartige Zersetzung ein).

## Allgemeine Vorschrift zur Kondensation von Xa mit methylenaktiven Verbindungen

Ein Gemisch äquivalenter Mengen Xa und CH-acider Verbindung wird mit wenig Alkohol überschichtet und mit soviel methanolischem Natriumhydroxyd versetzt, bis sich das gesamte Xa aufgelöst hat. Die Reaktionslösung wird über Nacht stehengelassen, danach mit Wasser verdünnt und der Niederschlag abgesaugt und umkristallisiert.

2-(Dicyanomethyliden)-1,3-dithiolan (XIa): Aus 5,6 g Xa und 1,32 g Malonsäuredinitril. Ausbeute 0,8 g (24% d. Th.); (Eisessig). Schmp. 200—201°.

$C_6H_4N_2S_2$  (168,1) ber.: C 42,86; H 2,38; N 16,67; S 38,09;  
gef.: C 42,67; H 2,69; N 16,59; S 38,67.

2-(Cyano-carbäthoxy-methyliden)-1,3-dithiolan (XIb): Aus 27,8 g Xa und 11,3 g Cyanessigsäureäthylester in absolutem Äthanol als Lösungsmittel. Ausbeute 9,5 g (44% d. Th.). Schmp. 104,5—105° (Eisessig).

$C_8H_9NO_2S_2$  (215,2) ber.: C 44,68; H 4,22; N 6,51; S 29,79;  
gef.: C 44,88; H 4,25; N 6,48; S 30,08.

2-(Cyano-carboxy-methyliden)-1,3-dithiolan (XIc): 4,3 g XIb werden mit 2,8 g KOH in 40 ml Äthanol 0,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht ein dicker weißer Brei, der mit verdünnter Salzsäure angesäuert wird. Der sich dabei bildende farblose Niederschlag wird aus Eisessig umkristallisiert. (Schmp. 248–250°). Ausbeute 3,7 g (98% d. Th.).

$C_6H_5NO_2S_2$  (187,1) ber.: C 38,50; H 2,69; N 7,49; S 34,27;  
gef.: C 38,42; H 2,90; N 7,76; S 34,19.

2-(Cyano-carbomethoxy-methyliden)-1,3-dithiolan (XIId): Aus 5,6 g Xa und 1,98 g Cyanessigsäuremethylester. Ausbeute 1,5 g (37% d. Th.). Schmp. 145–146° (Isopropanol).

$C_7H_7NO_2S_2$  (201,1) ber.: N 6,96; S 31,88;  
gef.: N 7,32; S 31,97.

2-(Acetyl-carbäthoxy-methyliden)-1,3-dithiolan (XIe): Aus 27,8 g Xa und 13,0 g Acetessigsäureäthylester. Ausbeute 7,7 g (33% d. Th.). Schmp. 82–83° (Methanol).

$C_9H_{12}O_3S_2$  (232,2) ber.: C 46,55; H 5,21; S 27,59;  
gef.: C 46,66; H 5,40; S 27,95.

2-(Diacetyl-methyliden)-1,3-dithiolan (XIf): Aus 13,9 g Xa und 5 g Acetyl-aceton. Ausbeute 4 g (40% d. Th.). Farblose Blättchen vom Schmp. 141,5–143° (Äthanol).

$C_8H_{10}O_2S_2$  (202,2) ber.: C 47,52; H 4,99; S 31,68;  
gef.: C 47,46; H 5,00; S 31,62.

2-(Nitro-methyliden)-1,3-dithiolan (XIg): Aus 27,8 g Xa und 6,1 g Nitromethan. Ausbeute 10,8 g (66% d. Th.). Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 112° (Äthanol).

$C_4H_5NO_2S_2$  (163,2) ber.: C 29,45; H 3,07; N 8,59; S 39,29;  
gef.: C 29,64; H 3,15; N 8,60; S 39,50.

### 2-(p-Dimethylanilino)-4,5-dihydro-1,3-dithiolium-jodid (XII)

8,34 g Xa und 3,63 Dimethylanilin werden in 15 ml Eisessig unter Zusatz von 1 ml Pyridin 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Beim Stehen über Nacht bilden sich Kristalle, die abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert werden, Ausbeute 3,8 g (36% d. Th.). Lange Spieße mit grünem Oberflächenglanz vom Schmp. 249°.

$C_{11}H_{14}JNS_2$  (351,1) ber.: N 3,99; J 36,18; S 18,23;  
gef.: N 4,02; J 36,21; S 18,00.

### 2-(Benzylimino)-1,3-dithiolan-hydrojodid (XIIIa)

Zu 13,9 g mit wenig Methanol überschichteten Xa werden langsam unter Rühren 5,35 g Benzylamin hinzugegeben. Das Carbeniumsalz löst sich unter Methylmercaptan-entwicklung auf. Nach 3–4stündigem Stehen wird Äther hinzugefügt und der sich bildende Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 11,5 g (68% d. Th.). Schmp. 162–164° (Methanol).

$C_{10}H_{12}JNS_2$  (337,2) ber.: N 4,15; J 37,69; S 19,00;  
gef.: N 4,16; J 37,69; S 19,06.

2-(Phenylimino)-1,3-dithiolan-hydrojodid (XIIIb): Wie vorstehend aus 27,8 g Xa und 9,3 g Anilin. Ausbeute 21,5 g (66% d. Th.). Umkristallisiert aus Methanol: Farblose Blättchen vom Schmp. 170–173° (ab 150° Zers.).

$C_9H_{10}JNS_2$  (323,2) ber.: N 4,35; J 39,29; S 19,80;  
gef.: N 4,64; J 39,45; S 19,67.

Bis-(2-iminomethylen-1,3-dithiolan-hydrojodid) (XIIIc): Aus 27,8 g (0,1 Mol) Xa und 3 g (0,05 Mol) Äthylendiamin. Ausbeute 16,5 g (63,5% d. Th.). Schmp. 285 bis 287° (Wasser).

$C_8H_{14}J_2N_2S_4$  (520,2) ber.: N 5,38; J 48,80; S 24,66;  
gef.: N 5,45; J 48,59; S 24,72.

2-Imino-1,3-dithiolan-hydrojodid (XIIId): 27,8 g (0,1 Mol) und 15,4 g (0,2 Mol) Ammoniumacetat werden  $\frac{1}{2}$  Stunde in Eisessig unter Rückfluß erhitzt. Den Niederschlag saugt man nach dem Erkalten ab und kristallisiert aus Butanol oder Isopropanol um. Ausbeute 18,5 g (75% d. Th.). Schmp. 189–191° (ab 175° Zers.).

$C_8H_8JNS_2$  (247,1) ber.: N 5,67; J 51,42; S 25,91;  
gef.: N 5,79; J 50,49; S 25,95.

2-(Morpholino)-4,5-dihydro-1,3-dithiolium-jodid (XIIIe): Aus 27,8 g Xa und 8,7 Morpholin. Ausbeute 29,5 g (93% d. Th.). Schmp. 236° (Äthanol).

$C_7H_{12}JNOS_2$  (317,2) ber.: N 4,42; J 40,02; S 20,18;  
gef.: N 4,39; J 40,08; S 20,26.

2-(Piperidino)-4,5-dihydro-1,3-dithiolium-jodid (XIII f): Aus 13,9 g Xa und 4,24 g Piperidin. Ausbeute 13,5 g (86% d. Th.). Schmp. 157° (Äthanol).

$C_8H_{14}JNS_2$  (315,2) ber.: N 4,45; J 40,27; S 20,32;  
gef.: N 4,72; J 39,73; S 20,30.

### 2-(Benzylimino)-1,3-dithiolan (XIVa)

17 g XIIIa werden mit einer wäßrigen Lösung von 2 g NaOH schwach erwärmt. Es bildet sich ein blaßgelbes Öl, das man abtrennt. Die wäßrige Schicht wird zudem ausgeäthert. Ausbeute 6,2 g (59% d. Th.). Sdp.<sub>0,5</sub> 158 bis 161°. Nach längerem Stehen tritt Kristallisation ein. Schmp. 40–41°.

$C_{10}H_{11}NS_2$  (209,2) ber.: C 57,42; H 5,30; S 30,62;  
gef.: C 57,07; H 5,39; S 30,67.

2-(Phenylimino)-1,3-dithiolan (XIVb): Wie vorstehend aus 15 g XIIIb. Ausbeute 6,7 g (76% d. Th.). Sdp.<sub>0,8</sub> 155°. Schmp. 43–45°.

$C_9H_9NS_2$  (195,2) ber.: C 55,38; H 4,65; N 7,17; S 32,79;  
gef.: C 54,89; H 4,80; N 7,20; S 32,97.

Bis-(2-iminomethylen-1,3-dithiolan) (XIVc): Entsprechend XIVa aus 26 g (0,05 Mol) XIIIc und 4,0 g (0,1 Mol) NaOH. Es fällt sofort ein festes Produkt an, das durch wiederholtes Umkristallisieren aus Isopropanol gereinigt werden muß. Schmp. 149–150°. Ausbeute 6,5 g (49% d. Th.).

$C_8H_{12}N_2S_4$  (264,2) ber.: C 36,36; H 4,58; N 10,60; S 48,48;  
gef.: C 36,33; H 4,84; N 10,97; S 48,40.

### 2-Cyano-2-morpholino-1,3-dithiolan (XV)

Die wäßrigen Lösungen aus 1,58 g XIIIe und 0,5 g NaCN liefern beim Zusammengeben einen farblosen Niederschlag, der nach dem Absaugen aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausbeute 1,05 g (95% d. Th.). Schmp. 110°.

$C_8H_{12}N_2OS_2$  (216,2) ber.: C 44,44; H 5,60; N 12,96; S 29,60;  
gef.: C 44,53; H 5,88; N 13,13; S 29,55.

### 2-(Morpholino)-4,5-dihydro-1,3-dithioliumperchlorat (XVI)

a) Aus einer heißen äthanolischen Lösung von XV kristallisiert nach Zugabe von 70proz. Perchlorsäure beim Abkühlen XVI aus. Schmp. 169° (Äthanol). Identisch mit dem nach b) erhaltenen Präparat.

b) XIIIe wird in heißem Methanol gelöst und mit 70proz. Perchlorsäure versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert XVI aus. Schmp. 169° (Äthanol).

### $\omega, \omega'$ -[Di-(morpholino-thiocarbamoyl)]-diäthylsulfid (XVIII)

a) Zu einer wäßrigen Lösung von 6,34 XIIIe gibt man 0,8 g NaOH und tropft so lange Brom zu, bis dieses nicht mehr entfärbt wird. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und aus Äthanol oder Butanol umkristallisiert. Ausbeute 1,9 g (46% d. Th.). Schmp. 129–131°.

$C_{14}H_{24}N_2O_4S_4$  (412,2) ber.: C 40,78; H 5,83; N 6,79; S 31,12;  
gef.: C 41,15; H 6,19; N 6,96; S 30,88.

b) 3,0 g des nachstehend beschriebenen 1,3-Dithiolan-2-on (XIX) werden in 10 ml Äthanol gelöst und mit 2,2 g Morpholin versetzt. Nach zweitägigem Stehen wird der entstandene Niederschlag abgesaugt (Ausbeute 1,4 g = 27% d. Th.) und aus Butanol umkristallisiert. Schmp. 129–131°.

### Alkoholyse bzw. Hydrolyse von Xa (Darstellung von 1,3-Dithiolan-2-on (XIX))

a) 27,8 g (0,1 Mol) Xa werden in 74 g (1 Mol) frisch destilliertem Butanol eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt. Danach fraktioniert man das Reaktionsgemisch über eine Kolonne. Nach dem Abdestillieren aller niedrig siedenden Anteile, einschließlich des überschüssigen Butanols und des entstandenen n-Butyljodids, geht die Hauptfraktion von XIX bei 13 Torr zwischen 118–122° über. (Ausbeute 9,6 g = 80% d. Th.). Das Destillat wird in der Vorlage fest und kann, wenn weitere Reinigung erforderlich ist, redestilliert oder aus Äthanol umkristallisiert werden. Schmp. 36–37°. Die Identifizierung von XIX erfolgte durch Vergleich mit einer authentischen Probe.

b) Durch Hydrolyse von Xa. Anfertigung wie unter a) angegeben.

Sulphydrolyse von Xa zu I: In eine schwach erwärmte Suspension von Xa in absolutem Benzol wird einige Stunden trockenes  $H_2S$  eingeleitet. Am nächsten Tag wird unumgesetztes Jodid Xa abgetrennt und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert in der Kälte und wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 60–65% d. Th. (bezogen auf umgesetztes Xa). Schmp. 32,5–33°.

Pyrolyse des Äthylentri-thiocarbonats (I): 15 g I werden unter Zusatz von 0,5 g wasserfreier Soda in einer Destillationsapparatur mit absteigendem Kühler und einem bis zum Boden des Kolbens reichenden Thermometer langsam erhitzt. Bei 240–245° beginnt der



Zerfall von I unter Aufschäumen. Die Temperatur sinkt und hält sich während der Reaktion zwischen 220—230°. Sobald die ersten Zersetzungsdämpfe auftreten, unterkühlt man die Reaktion. Das zunächst blaßgelbe Destillat (Ausbeute bis 9,8 g) wird zweimal rektifiziert und bei 46—47° geschnitten. Der Brechungsindex (20°) schwankt je nach Ansatz zwischen 1,5938—1,6118 ( $\text{CS}_2$ :  $n_D^{20}$  1,6276). Der Schwefelkohlenstoff wurde gaschromatographisch und ultraviolett-spektroskopisch, das in ihm enthaltene monomere Äthylensulfid gaschromatographisch und ultrarotspektroskopisch nachgewiesen.

Durch Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure und Erwärmen des Destillats im Wasserbad entsteht ein farbloses Polymeres vom Schmp. 160° (Dimethylformamid) und der Bruttozusammensetzung  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_x$ . Im Pyrolysekolben verbleibt ein zunächst oranges Pulver, das durch Umkristallisation aus Dimethylformamid fast farblos wird. Schmp. 130—135°.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Dezember 1963.