

# HOCHDRUCKVERSUCHE<sup>1</sup>: UMSETZUNGEN VON KOHLENSTOFFDISULFID MIT AMINEN, AMIDEN UND OLEFINEN—V

J. PETERMANN und H. PLIENINGER

Aus dem organisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg

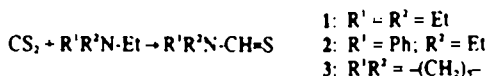
(Received in Germany 24 August 1974; Received in the UK for publication 31 October 1974)

**Zusammenfassung**—Geeignete tertiäre Amine werden mit CS<sub>2</sub> bei 100° und 10<sup>4</sup> atm zu N,N-disubstituierten Thioformamiden umgesetzt. Salze der Dialkyldithiocarbaminsäuren zerfallen unter den gleichen Bedingungen zu Dialkylthioformamid und Schwefel. Setzt man Olefine zu, so erhält man hauptsächlich N,N-Dialkyldithiocarbaminsäureester. Kohlenstoffdisulfid und Schwefel addieren sich an Olefine zu Trithiokohlensäureestern. Dimethylformamid reagiert mit CS<sub>2</sub> zu Dimethylthioformamid. Der Mechanismus wird mit <sup>14</sup>CS<sub>2</sub> und <sup>14</sup>C-Dimethylformamid untersucht.

**Abstract**—Suitable tertiary amines react with CS<sub>2</sub>, 100°C, 10<sup>4</sup> atm to give N,N-disubstituted thioformamides. Salts of dialkyldithiocarbamic acids decompose at the same conditions into dialkylthioformamide and sulphur. After addition of cyclohexene, mainly N,N-dialkyldithiocarbamic acid cyclohexyl ester has been obtained. Carbon disulfide and sulphur add to olefins yielding trithiocarbonates. Dimethyl formamide reacts with CS<sub>2</sub> giving dimethyl thioformamide. Mechanisms are discussed with help of <sup>14</sup>CS<sub>2</sub> and <sup>14</sup>C-dimethyl formamide.

## 1. Umsetzung von Kohlenstoffdisulfid mit tertiären Aminen

Lässt man Kohlenstoffdisulfid und Triäthylamin unter Hochdruck-Bedingungen (40 h bei 100°C und 8000 atm) reagieren, so entsteht neben dunklem, polymerem Material in 49% (15%)\* Ausbeute N,N-Diäthylthioformamid 1. Entsprechend entsteht aus CS<sub>2</sub> und N,N-Diäthylanilin in 3% (0%) Ausbeute N-Phenyl-N-äthylthioformamid 2, aus CS<sub>2</sub> und N-Äthylpiperidin in 5-5% (0%) Ausbeute 1-Thioformylpiperidin 3.

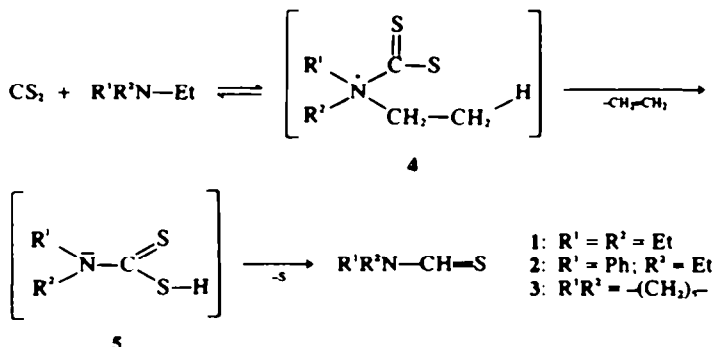


\*In Klammern sind die Ausbeuten angegeben, die bei einem Parallelversuch in einem gewöhnlichen Autoklaven bei gleicher Reaktionszeit und-temperatur erhalten werden. Der Druck im Autoklav beträgt ca. 5 atm. Aufarbeitung wie bei den Hochdruckversuchen.

Zur Erklärung dieser Reaktion nehmen wir an, dass CS<sub>2</sub> und das tertiäre Amin zunächst ein Zwitterion 4 bilden, was durch den hohen Druck begünstigt werden sollte.<sup>2</sup> Das Zwitterion kann dann in einer intramolekularen Eliminierungsreaktion Äthylen abspalten, wobei eine N,N-disubstituierte Dithiocarbaminsäure 5 entsteht. Diese zerfällt unter den Reaktionsbedingungen in Thioamid und Schwefel.

Der entstandene Schwefel kann unter den Reaktionsbedingungen mit dem abgespaltenen Äthylen Polymere bilden. Er kann ausserdem durch eine Additionsreaktion nachgewiesen werden, wenn man der Reaktionsmischung Cyclohexen zusetzt; s. 2.

Einen Beweis für den angegebenen Mechanismus sehen wir darin, dass die N,N-Dialkyldithiocarbammoniumsalze 6 und 7 unter den gleichen Bedingungen in die N,N-Dialkylthioformamide 10 und 1 und Schwefel zerfallen, wobei die im Gleichgewicht befindlichen freien Dialkyldithiocarbaminsäuren 8 und 9 als Zwischenprodukte angenommen werden.





Trithiokohlensäureester 15. Die exo-Struktur von 15 ist gesichert durch die Kopplungskonstante von 2 Hz zwischen dem anti-ständigen Brücken-Proton  $H_a$  und den endo-ständigen Protonen  $H_b$  und  $H_c$ .<sup>1</sup>

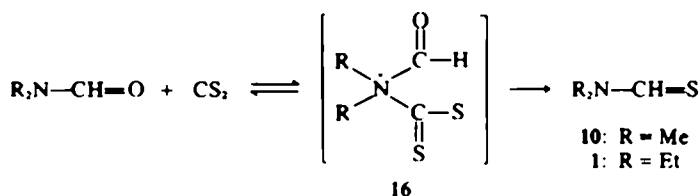
Aus Cyclohexen und  $CS_2$  kann unter Hochdruckbedingungen analog der Reaktion von gespannten Olefinen<sup>1</sup> ein Dithiocarben entstehen, dessen Dimerisierung zum Tetrathioäthylenderivat aber hier durch seine geringe Gleichgewichtskonzentration verhindert wird. Dieses Carben kann jedoch durch Schwefel unter Bildung von 13 und 14 abgefangen werden.

Ein Beweis dafür, dass die Anlagerung von Schwefel an das Dithiocarben gegenüber seiner Dimerisierung bevorzugt ist, wird darin gesehen, dass aus  $CS_2$  und Norbornen ohne Zusatz von Schwefel ausschliesslich Tetrathioäthylenderivate entstehen, während bei Zusatz von Schwefel die Addition zu 15 stattfindet. Die starke Druckabhängigkeit ist bei dieser Additionsreaktion verständlich.

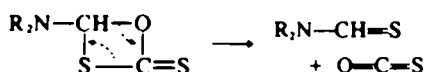
#### 4. Umsetzung von Kohlenstoffdisulfid mit N,N-Dialkylformamiden

Lässt man  $CS_2$  mit N,N-Dimethylformamid unter Hochdruckbedingungen reagieren, so entsteht in 36% Ausbeute N,N-Dimethylthioformamid 10. Während der Reaktion findet eine Gasentwicklung statt. Weitere Reaktionsprodukte (etwa Schwefel) können nicht nachgewiesen werden. Ebenso ergibt N,N-Diäthylformamid mit  $CS_2$  unter Hochdruck N,N-Diäthylthioformamid 11 in 23% Ausbeute. Bei Normaldruck und bei 5 atm im Autoklaven laufen diese Reaktionen nicht ab.

Auch hier ist eine durch den Druck begünstigte Bildung eines Zwitterions 16 denkbar, welches unter den Reaktionsbedingungen COS (oder CO und S) abspaltet.



Die Reaktion könnte aber auch über einen direkten Sauerstoff-Schwefel-Austausch vor sich gehen:



Um diese Frage zu beantworten, wurde  $^{14}C$ -markiertes  $CS_2$  mit Dimethylformamid umgesetzt. Beim Weg über das Zwitterion 16 sollte das Endprodukt 10 ebenfalls  $^{14}C$ -markiert sein, beim direkten Sauerstoff-Schwefel-Austausch nicht.

Zur Kontrolle wurden unter den gleichen Bedingungen unmarkiertes  $CS_2$  und (am Carbonyl-C-Atom)  $^{14}C$ -markiertes Dimethylformamid eingesetzt, wobei die umgekehrten Ergebnisse zu erwarten sind. Ausserdem wurde der erste Versuch auch bei einem Druck von 8000 atm durchgeführt.

Zur Sicherung der Ergebnisse wurde das gereinigte Endprodukt 10 mit Methyljodid zu dem kristallisierten Salz 17 umgesetzt, dessen Aktivität ebenfalls bestimmt wurde (sie lag im allgemeinen um 2–3% niedriger als die von 10, wahrscheinlich infolge langsamer Zersetzung).

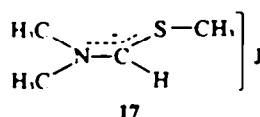


Tabelle 1. Radioactive Ausbeuten bei der Hochdruck-Reaktion zwischen  $CS_2$  und Dimethylformamid

$^{14}C$ -markierte Ausgangsverb. (Akt. = 100 %)	Druck atm	Aktivität des Endprodukts 10 in % der Aktivität der Ausgangsverbindung
$CS_2$	8000	86
$CS_2$	10000	92
DMP	10000	8

Dieses Ergebnis bedeutet, dass nur ein kleiner, aber sicher nachgewiesener Teil von 10 durch direkten Sauerstoff-Schwefel-Austausch entstanden ist. Beim überwiegenden Teil wurde das C-Atom des  $CS_2$  in das Molekül eingebaut. Höherer Druck scheint diese Tendenz noch zu verstärken.

#### 5. Umsetzung von Kohlenstoffdisulfid mit Dimethylformamid und Cyclohexen

Führt man die soeben beschriebene Reaktion zwischen  $CS_2$  und Dimethylformamid in Gegenwart von Cyclohe-

xen aus, so entsteht neben 17% (0%) 10 auch Dimethyldithiocarbaminsäurecyclohexylester 11 in 9% (0.5%) Ausbeute. Dies bedeutet, dass das Zwitterion 16 oder ein Folgeprodukt unter C-O-Abspaltung an das Cyclohexen addiert wird. Auch bei dieser Reaktion wird eine Gasentwicklung beobachtet, weitere Reaktionsprodukte werden nicht gefunden.

Auch diese Umsetzung wurde bei 8000 und 10000 atm Druck mit  $^{14}C$ -markiertem  $CS_2$  sowie bei 10000 atm mit  $^{14}C$ -markiertem Dimethylformamid durchgeführt (Tabelle 2; ausführliche Daten s. Tabelle 5 im exp. Teil).

Wie nicht anders zu erwarten, wird bei der Bildung von 11 das C-Atom des  $CS_2$  in das Molekül eingebaut, während das Carbonyl-C-Atom des Dimethylformamids abgespalten wird. Bei der Bildung von 10 haben sich die Verhältnisse gegenüber der Reaktion ohne Zusatz von Cyclohexen nahezu umgekehrt: diesmal ist der Hauptteil

Tabelle 2. Radioaktive Ausbeuten bei der Hochdruck-Reaktion zwischen CS<sub>2</sub>, Dimethylformamid und Cyclohexen

<sup>14</sup> C-markierte Ausgangsverb. (Akt. = 100 %)	Druck atm	Aktivität der Endprodukte in % der Aktivität der Ausgangsverb.	
		°C	1°
CS <sub>2</sub>	8000	4	97
CS <sub>2</sub>	10000	11	99
DMF	10000	90	0,1

von 10 ohne Einbau des C-Atoms des CS<sub>2</sub>, also durch Sauerstoff-Schwefel-Austausch entstanden. Allerdings verringert sich dieser Anteil etwas, wenn man den Druck von 8000 auf 10000 atm erhöht.

#### ERGEBNISSE DER MARKIERUNGSVERSÜCHE ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION

Die Umsetzung von Kohlenstoffdisulfid mit N,N-Dimethylformamid zu N,N-Dimethylthioformamid 10 unter hohem Druck läuft auf zwei voneinander unabhängigen Wegen ab:

Weg A: Sauerstoff-Schwefel-Austausch ohne Einbau des C-Atoms von CS<sub>2</sub> (bei 8000 atm zu 14%/bei 10000 atm zu 8%);

Weg B: Einbau des C-Atoms von CS<sub>2</sub> über ein Zwitterion 16 (86%/92%).

Erhöhung des Druckes von 8000 auf 10000 atm begünstigt Weg B mehr als Weg A.

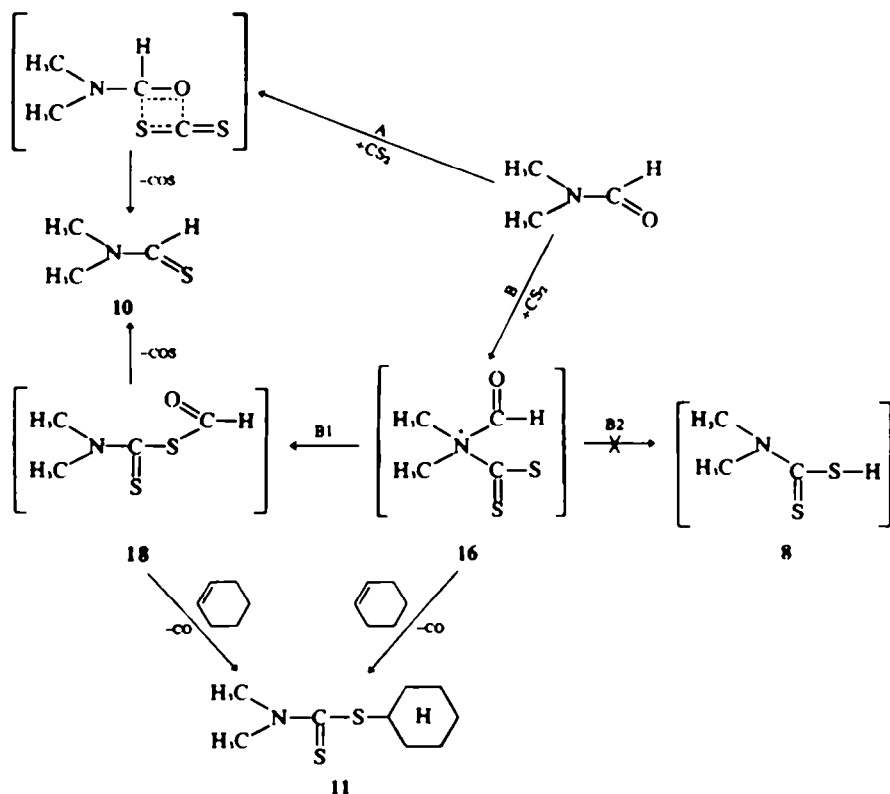
Zusatz von Cyclohexen begünstigt Weg A sehr stark, da eines der Zwischenprodukte von Weg B unter Bildung des Esters 11 abgefangen wird (10 über Weg A: 96%/90%; 10 über Weg B: 4%/11%). Auch hier wird bei Erhöhung des Druckes der Weg B über das Zwitterion relativ günstiger.

Für die Bildung von 10 und 11 aus 16 sind verschiedene Wege denkbar.

Da weder Schwefel selbst noch die Trithiokohlensäureester 13 oder 14 (die unter den Reaktionsbedingungen aus Cyclohexen, CS<sub>2</sub> und Schwefel gebildet werden müssten) gefunden werden, scheidet der Weg B2 über die freie Dimethyldithiocarbaminsäure 8 aus. Ein Beweis für die Existenz des Zwischenprodukts 18 kann bis jetzt nicht geliefert werden. Ebenso wurde bis jetzt nicht geklärt, ob 11 direkt aus 16 oder aus einem Folgeprodukt von 16 entsteht.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Hochdruckversuche wurden in einem Autoklaven der Firma A. Hofer, Mülheim (Ruhr) ausgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein Rohr aus V2A-Stahl mit beweglichem, eingeschliffenem Kolben oder, wenn keine Gasentwicklung erwartet wurde, ein Polyamidschlauch. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Monoskop der Firma H. Bock, Frankfurt/Main bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät Modell 221, die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät (60 MHz, TMS als innerer Standard), die Massenspektren mit einem Varian-SM 1-Spektrometer aufgenommen. Für die <sup>14</sup>C-Bestimmungen wurde



der Flüssigkeits-Szintillationszähler Packard Tricarb 3315 verwendet. Die Analysen führte das Mikroanalytische Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aus.

Die säulenchromatographischen Trennungen wurden an Aluminiumoxid nach Brockmann (Akt.-Stufe 2 + 3) durchgeführt; für die dünn-schichtchromatographischen Untersuchungen, auf die sich die angegebenen  $R_f$ -Werte beziehen, wurde Aluminiumoxid GF<sub>254</sub> Typ E der Firma Merck verwendet. Dabei wurde das gleiche Laufmittel benutzt wie bei der säulenchromatographischen Trennung.

Die Angabe "unter Hochdruck" bedeutet folgende Reaktionsbedingungen: Reaktionszeit: 40 h; Reaktionstemperatur: 100°C; Reaktionsdruck: wie angegeben (7000–10000 atm).

#### Reaktion von Kohlenstoffdisulfid mit tertiären Aminen unter Hochdruck

**N,N-Diäthylthioformamid 1.** Eingesetzt: 5 g (50 mmol) Triäthylamin in 50 ml reinem CS<sub>2</sub>. Druck: 8000 atm. Nach dem Erkalten werden CS<sub>2</sub> und Triäthylamin am Rotationsverdampfer abgezogen und der dunkelbraune zähe Rückstand i. Vak. destilliert. Kp<sub>0.2</sub> 54°. Ausb. 2.84 g (49% d. Th.). NMR\* (Benzol):  $\delta$  0.55 (t, 3 H, "trans-S"-CH<sub>3</sub>); 0.90 (t, 3 H, "cis-S"-CH<sub>3</sub>); 2.60 (q, 2 H, "trans-S"-CH<sub>2</sub>); 3.50 (q, 2 H, "cis-S"-CH<sub>2</sub>); 9.00 ppm (s, 1 H, Thioformyl-H). Die Umsetzung von 1 mit CH<sub>3</sub>I liefert farblose Nadeln vom Fp. 111° (lit.<sup>1</sup>: 111°).

**N-Phenyl-N-äthylthioformamid 2.** Eingesetzt: 12 g (80 mmol) N,N-Diäthylanilin in 40 ml CS<sub>2</sub>. Druck: 8000 atm. Das CS<sub>2</sub> wird i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Äther versetzt und die Ätherlösung je dreimal abwechselnd mit 2n HCl und H<sub>2</sub>O, dann mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und wieder mit H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Der Äther wird abgezogen und der Rückstand (braunes Öl) in einer Säule chromatographiert (Laufmittel: Petroläther 40–60°/Äther 3:2). Ausbeute 400 mg (3%) 2,  $R_f$  = 0.4, gelbliches Öl. IR: 1492 und 1423 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  N–C=S), 1130 ( $\nu$  C=S), 761 und 693 cm<sup>-1</sup> (monosubst. Arom.). HMS: C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS (m/e Ber: 165.0612; Gef: 165.0613). NMR (CCL<sub>4</sub>):  $\delta$  1.28 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>); 4.35 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>); 7.30 (m, 5 H, arom. H); 9.43 ppm (s, 1 H, Thioformyl-H).

**1-Thioformyl-piperidin 3.** Eingesetzt: 5.5 g (50 mmol) N-Äthylpiperidin in 48 ml CS<sub>2</sub>. Druck: 9500 atm. Aufarbeitung wie bei 2 (Laufmittel: Petroläther/Äther 1:1;  $R_f$ -Wert von 3: 0.35). Ausb. 350 mg (5.5%), gelbliche Flüssigkeit. NMR\* (CS<sub>2</sub>):  $\delta$  1.70 (m, 6 H, H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>); 3.58 (m, 2 H, "trans-S"-CH<sub>2</sub>); 3.90 (m, 2 H, "cis-S"-CH<sub>2</sub>); 9.04 ppm (s, 1 H, Thioformyl-H).

#### Zerfall der N,N-Dialkyldithiocarbammoniumsalze unter Hochdruck

**N,N-Dimethylthioformamid 10 und Schwefel.** Eingesetzt: 1 g (6 mmol) 6 in 53 ml CS<sub>2</sub>. Druck: 7000 atm. Nach dem Abdampfen des CS<sub>2</sub> wird der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Der Rückstand der Ätherextraktion wird mit H<sub>2</sub>O und CS<sub>2</sub> im Scheidetrichter geschüttelt. Die wässrige Phase wird verworfen, die CS<sub>2</sub>-Phase eingedampft und der Rückstand getrocknet. Ausb. 250 mg Schwefel. Die Ätherlösung wird eingedampft und der Rückstand in einer Säule chromatographiert (Petroläther/Äther 1:1). 1. ( $R_f$  = 0.95): Schwefel (83 mg); Gesamtausb. an Schwefel: 333 mg (85%). 2. ( $R_f$  = 0.13): braune Flüssigkeit, i. Vak. destilliert. Ausb. 865 mg (82%) 10, Kp<sub>1</sub> 97–98°. NMR\* (CCL<sub>4</sub>):  $\delta$  3.27 (s, 3 H, "cis-S"-CH<sub>3</sub>); 3.39 (s, 3 H, "trans-S"-CH<sub>3</sub>); 9.12 ppm (s, 1 H, Thioformyl-H). Die Umsetzung von CH<sub>3</sub>I mit 10 liefert 17, farblose Nadeln vom Fp. 123° (lit.<sup>1</sup>: 122–123°).

**N,N-Diäthylthioformamid 1 und Schwefel.** Eingesetzt: 3.2 g (14.5 mmol) 7 in 50 ml CS<sub>2</sub>. Druck: 8000 atm. Aufarbeitung wie im vorigen Versuch;  $R_f$ -Wert von 1: 0.25. Ausb. 640 mg (66%) Schwefel, 2.22 g (63%) 1 (Identifizierung durch IR-Vergleich).

#### Reaktion von N,N-Dialkyldithiocarbammoniumsalzen mit Cyclohexen und CS<sub>2</sub> unter Hochdruck

**N,N-Dimethyldithiocarbaminsäurecyclohexylester 11.** Eingesetzt: 0.5 g (3 mmol) 6 und 10 g (120 mmol) Cyclohexen in 45 ml CS<sub>2</sub>. Druck: 8000 atm. Nach dem Abziehen des CS<sub>2</sub> und des Cyclohexens wird der Rückstand (bräunliches Öl) mit Äther aufgenommen und in einer Säule chromatographiert (Petroläther/Äther 9:1). 1. ( $R_f$  = 0.8–0.9): 40 mg schwefelhaltiges Substanzgemisch, das nicht weiter untersucht wurde. 2. ( $R_f$  = 0.31): gelbliche Kristalle vom Fp. 58–59°, die aus Petroläther (40–60°) unter Zusatz von etwas Aktivkohle umkristallisiert werden. Ausb. 350 mg (29%) 11, farblose Kristalle, Fp. 62°, löslich in org. Lösungsmitteln, unlöslich in H<sub>2</sub>O. IR: 1490 und 1371 ( $\nu$  N–C=S); 1140 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=S). C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub> (203.37). Ber: C, 53.25; H, 8.34; N, 6.88; S, 31.50. Gef: C, 53.32; H, 8.37; N, 6.64; S, 31.35%. NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  1.1–2.4 (m, 10 H, Cyclohexyl-CH<sub>2</sub>); 3.5–4.1 (m, 1 H, CH-S-); 3.39 ppm (s, 6 H, CH<sub>3</sub>).

**N,N-Diäthylthiocarbaminsäurecyclohexylester 12, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-diyl-trithiocarbonat 13 und 14, N,N-Diäthylthioformamid 1.** Eingesetzt: 1.5 g (7 mmol) 7 und 10 g (120 mmol) Cyclohexen in 45 ml reinem CS<sub>2</sub>. Druck: 8000 atm. Aufarbeitung wie im vorigen Versuch. 1. ( $R_f$  = 0.9): schwefelhaltiges Substanzgemisch, das nicht näher untersucht wurde. 2. ( $R_f$  = 0.50): gelbliches Öl, Kp<sub>1</sub> 139–144°. Ausb. 1.27 g (37.5%) 12, farbl. Öl. IR: 1480, 1410 ( $\nu$  N–C=S); 1137 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=S). C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub> (231.43). Ber: C, 57.24; H, 9.08; N, 6.06; S, 27.61. Gef: C, 57.47; H, 8.84; N, 6.07; S, 27.57%. NMR (CCL<sub>4</sub>):  $\delta$  1.25 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.1–2.3 (m, 10 H, Cyclohexyl-CH<sub>2</sub>); 3.85 ppm (m, 5 H, CH<sub>2</sub>-N und CH-S-). 3. ( $R_f$  = 0.33): gelbe Kristalle, aus Petroläther 40–60° umkristallisiert. Ausb. 56 mg (0.2%) 14, Fp. 170° (subl.), lit.<sup>2</sup>: 169°. 4. ( $R_f$  = 0.30): wenige mg gelbe Nadeln, Fp. 95°, durch IR-Vergleich als 13 identifiziert (s. u.). 5. ( $R_f$  = ca. 0.1): gelbbraune Flüss., Rohausbeute 35 mg (0.2%) 1. (Identifizierung durch IR-Vergleich).

**N,N-Dialkyldithiocarbaminsäureester aus p-Toluolsulfonsäurecyclohexylester und N,N-Dialkyldithiocarbammoniumsalzen** p-Toluolsulfonsäurecyclohexylester (hergestellt aus p-Toluolsulfochlorid und Cyclohexanol) und die Salze 6 oder 7 werden in abs. Äthanol gelöst und die Lösung am Rückfluss gekocht. Der Alkohol wird dann bei 100° im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Petroläther extrahiert. Die Petroläther-Lösung wird eingedampft und der Rückstand umkristallisiert oder destilliert.

**N,N-Dimethyldithiocarbaminsäurecyclohexylester 11.** Eingesetzt: 2.5 g (10 mmol) p-Toluolsulfonsäurecyclohexylester und 1.7 g (10 mmol) 6 in 25 ml abs. Äthanol. Reaktionszeit 12 h. Ausb. 1.21 g (60%) 11, Fp. 62° (Petroläther).

**N,N-Diäthylthiocarbaminsäurecyclohexylester 12.** Eingesetzt: 12.7 g (50 mmol) p-Toluolsulfonsäurecyclohexylester und 10 g (85 mmol) 7 in 150 ml abs. Äthanol. Reaktionszeit 24 h. Ausb. 5.15 g (44%) 12, Kp<sub>0.2</sub> 120°.

#### Addition von N,N-Dialkyldithiocarbammoniumsalzen an Olefine

Das N,N-Dialkyldithiocarbammoniumsalz (oder das entsprechende sek. Amin und CS<sub>2</sub> im Molverhältnis 2:1) und das Olefin werden in abs. Toluol am Rückfluss gekocht.

Aufarbeitung: (A) Das Toluol wird abdestilliert und der Rückstand mit H<sub>2</sub>O/Äther im Scheidetrichter mehrmals ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird verworfen. Die Ätherphase wird mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand umkristallisiert oder destilliert.

(B) Bis zum Abdampfen des Äthers wie A. Dann wird das Rohprodukt in einer Säule an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Laufmit-



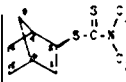


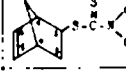


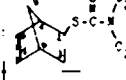


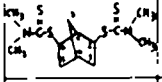



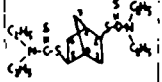
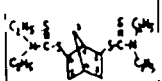


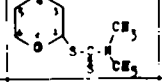


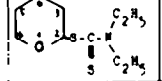


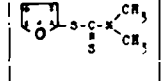


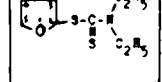
tel: B1 Petroläther (40–60°) und Äther im Volumenverhältnis 1:1. B2 wie B1; Vol.-Verhältnis 3:1. B3 wie B1; Vol.-Verhältnis 6:1.

(C) Nach Abdestillieren des Toluols wird der Rückstand mit H<sub>2</sub>O aufgenommen und im Scheidetrichter zuerst mit Äther, dann mit Methylchlorid geschüttelt. Die wässrige Phase wird verworfen, die organischen Phasen, jede für sich, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und die Rückstände umkristallisiert. Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen zeigt Tabelle 3.

Umsetzung von Triäthylamin mit Kohlenstoffdisulfid und Cyclohexen unter Hochdruck

Eingesetzt: 4 g (40 mmol) Triäthylamin und 6 g (73 mmol) Cyclohexen in 48 ml CS<sub>2</sub>. Druck: 8000 atm. Die erkaltete Reaktionsmischung wird im Wasserstrahlvakuum bei 100° eingeeengt und der schwarzbraune Rückstand mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird eingedampft und der Rückstand (rotes Öl) in einer Säule chromatographiert (Cyclohexan/Äther 4:1). 1. (R<sub>e</sub> =

Tabelle 3. Addition von Dialkyldithiocarbammoniumsalzen an Olefine in Toluol unter Rückfluss

Olefin (mmol)	Salz (mmol)	Toluol ml	Rkt. Zeit [Std.]	Auf- Strukturformel arb. des Endprodukts	Summenformel (Molgewicht)	% Ausb.	Physik. Eigensch.	Analysen obere Zahl; ber. untere Zahl; gef.	NMR (in CS <sub>2</sub> ) δ-Werte (ppm)
 (20)	 (40)	50	10	A	 C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NS <sub>2</sub> (243.44)	80	gelbl. Öl Kp. 0,2°/150°	C 59.2% H 4.7% N 3.1% S 32.0% 59.26 4.78 3.19 32.06 N 3.7% S 26.1% 3.76 26.59	1.1–1.5 (m, 7 H, 10 H, H <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1.4–1.6 (m, 4 H, H <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ); 2.1–2.4 (m, 2 H, H <sub>1</sub> H <sub>5</sub> ); 3.4–4.0 (m, 5 H, H <sub>2</sub> , N-CH <sub>2</sub> ).
 (35)	 (18)	200	5	B <sup>a</sup>	 C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NS <sub>2</sub> (213.37)	66	farbl. Krist. R <sub>p</sub> 0.7 Fp. 55° (Ligroin)	C 56.2% H 7.0% N 3.7% S 30.0% 56.21 7.19 3.79 30.06 N 6.57 S 30.06 6.55 29.91	1.4–1.8 (m, 4 H, H <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ); 2.7–3.1 (m, 2 H, H <sub>1</sub> H <sub>5</sub> ); 3.3–3.6 (m, 2 H, H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 6.10 (t, 2 H, 2 H, H <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ).
 (55)	 (15)	200	6	B <sup>b</sup>	 C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NS <sub>2</sub> (241.42)	85	farbl. G. R <sub>p</sub> 0.8 Kp. 0,4°/52°	C 59.70% H 7.9% N 3.1% S 29.3% 59.79 7.99 3.19 29.39 N 5.90 S 26.1% 5.88 26.77	1.6 (t, 7 H, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.5–1.7 (m, 4 H, H <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ); 2.7–3.0 (m, 2 H, H <sub>1</sub> H <sub>5</sub> ); 3.5–4.0 (m, 5 H, 1, 2, N-CH <sub>2</sub> ); 6.00 (t, 2 H, 2, 2 H, H <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ).
 (35)	 (72)	250	20	C	 C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (354.59)	20	farbl. schleife. Prismen. Fp. 140° (Äther)	C 46.17% H 6.6% N 6.6% S 38.5% 46.17 6.67 6.79 38.54 N 9.17 S 38.5% 9.22 38.04	1.3–2.2 (m, 6 H, H <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>1</sub> H <sub>5</sub> ); 2.30 (brm, 1 H, H <sub>1</sub> ); 2.50 (m, 1 H, H <sub>1</sub> ); 3.35 (m, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 3.5–3.9 (m, 2 H, H <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ).
					 C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (354.59)	60	farbl. rechteck. Blättchen. Fp. 220° (Aceton); unlösl. in Äther	C 46.67% H 6.6% N 6.6% S 38.5% 46.77 6.79 6.79 38.54 N 9.17 S 38.5% 9.34 38.12	1.3–2.3 (m, 6 H, H <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>1</sub> H <sub>5</sub> ); 2.45 (m, 2 H, H <sub>1</sub> H <sub>5</sub> ); 3.35 (m, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 3.3–3.8 (m, 2 H, H <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ).
 (5.5)	 (15.5)	50	20	B <sup>2</sup>	 C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (390.70)	61	farbl. Krist. Fp. 95° (Ligroin); R <sub>p</sub> 0.7	C 52.27% H 7.7% N 7.4% S 32.4% 52.43 7.79 7.41 32.42 N 7.16 S 32.4% 7.01 32.42	1.21 (t, 7 H, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 1.5–2.2 (m, 8 H, H <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>1</sub> H <sub>5</sub> ); 2.45 (m, 2 H, H <sub>1</sub> H <sub>5</sub> ); 3.4–3.9 (m, 10 H, H <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , N-CH <sub>2</sub> ).
					 C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (390.70)	31	farbl. Krist. Fp. 108° (Ligroin); R <sub>p</sub> 0.6	C 52.27% H 7.7% N 7.4% S 32.4% 52.59 7.94 7.41 32.43 N 7.16 S 32.4% 6.95 32.61	1.22 (t, 7 H, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 1.4–2.2 (m, 6 H, H <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>1</sub> H <sub>5</sub> ); 2.34 (brm, 1 H, H <sub>1</sub> ); 2.52 (m, 1 H, H <sub>1</sub> ); 3.4–3.9 (m, 10 H, H <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , N-CH <sub>2</sub> ).
 (7)	 (8.5)	50	10	A	 C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NCS <sub>2</sub> (205.35)	41	farbl. Blättchen. Fp. 55° (Ligroin)	C 46.86% H 7.2% N 4.6% S 41.3% 47.14 7.21 4.61 41.26 N 6.83 S 31.27 6.80 31.26	1.5–2.0 (m, 6 H, H <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>1</sub> H <sub>5</sub> ); 3.35 (m, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 3.65 (m, 2 H, H <sub>2</sub> ); 5.80 (m, 1 H, H <sub>2</sub> ).
 (66)	 (135)	100	10	A	 C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NCS <sub>2</sub> (233.40)	35	farbl. Krist. Fp. 44° (Ligroin)	C 47.24% H 8.2% N 4.4% S 40.1% 47.49 8.34 4.41 40.16 N 6.00 S 27.47 6.14 27.38	1.25 (t, 7 H, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.5–2.0 (m, 6 H, H <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>1</sub> H <sub>5</sub> ); 3.5–4.0 (m, 6 H, H <sub>2</sub> , N-CH <sub>2</sub> ); 5.06 (t, 5 H, 1 H, H <sub>2</sub> ).
 (57)	 (72)	250	4	A	 C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NCS <sub>2</sub> (191.32)	46	farbl. Nadeln. Fp. 42° (Ligroin)	C 44.00% H 6.9% N 4.4% S 44.7% 44.25 7.04 4.41 44.76 N 7.34 S 35.56 7.12 35.44	1.7–2.6 (m, 4 H, H <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ); 3.34 (m, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 5.01 (t, 6 H, 2 H, H <sub>2</sub> ); 6.05 (dd, 6 H, 4 H, 1 H, H <sub>2</sub> ).
 (57)	 (92)	250	6	A	 C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NCS <sub>2</sub> (219.37)	5 <sup>c</sup>	farbl. rechteck. Plättchen. Fp. 33° (Ligroin)	C 49.28% H 7.9% N 4.4% S 38.4% 49.42 7.95 4.41 38.46 N 6.38 S 29.23 6.22 29.24	1.12 (t, 7 H, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.6–2.1 (m, 4 H, H <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ); 3.1–4.1 (m, 6 H, H <sub>2</sub> , N-CH <sub>2</sub> ); 6.05 (dd, 6 H, 4 H, 1 H, H <sub>2</sub> ).

0-60): rote Kristalle vom Fp. 145–150°. Umkristallisieren aus Petroläther unter Zusatz von etwas Aktivkohle ergibt 90 mg (1-0%) 14, gelbe Nadeln, Fp. 169° (subl.).<sup>6</sup> 2. ( $R_f = 0.15$ ): bräunliche Flüssigkeit, die destilliert wird. Ausb. 2.14 g (43.5%) 1.

#### Addition von Kohlenstoffdisulfid und Schwefel an Olefine unter Hochdruck

cis- und trans-Cyclohexan-1,2-diyl-trithiocarbonat 13 und 14. Eingesetzt: 5.3 g (65 mMol) Cyclohexen und 4.3 g (130 mMol) Schwefel in 50 ml  $CS_2$ . Druck:  $10^4$  atm. Nach dem Abdampfen des  $CS_2$  wird der gelbe Rückstand mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wird eingedampft und der bräunliche ölige Rückstand chromatographiert. Laufmittel: Petroläther/Äther 3:1. 1. ( $R_f = 0.9$ ): schwefelhaltiges Substanzgemisch, das nicht weiter untersucht wurde. 2. ( $R_f = 0.50$ ): gelbe Kristalle, Fp. 165°, durch IR-Vergleich<sup>6</sup> als 14 identifiziert. Ausb. 30 mg (0.25%). 3. ( $R_f = 0.45$ ): gelbe Kristalle, Fp. 98° (subl.), Lit.<sup>7</sup>: 99–99.5°. Ausb. 80 mg (0.65%) 13.

Norboman-2exo,3exo-diyl-trithiocarbonat 15. Eingesetzt: 2.5 g (26 mMol) Norbornen (Bicyclo[2.2.1]-hepten-2) und 4 g (125 mMol) Schwefel in 51 ml  $CS_2$ . Druck:  $10^4$  atm. Die Reaktionslösung wird eingedampft und der Rückstand mit Aceton extrahiert. Das Aceton wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand (gelbe Kristalle) aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 3.70 g (70%) 15, gelbe Nadeln oder Blättchen, Fp. 116°.  $C_8H_{10}S_3$  (202.36). Ber. C, 47.48; H, 5.00; S, 47.52. Gef. C, 47.34; H, 4.82; S, 47.34%.

IR: 1051  $cm^{-1}$  ( $\angle C=S$ ). NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  1.25–1.80 (m, 5 H,  $H_{3,4,5,6,7}$ ); 2.3–2.5 (m, 3 H,  $H_{1,2,8}$ ); 4.40 ppm (d, J = 2 Hz, 2 H,  $H_{2,3}$ ).

#### Umsetzung von N,N-Dialkylformamiden mit Kohlenstoffdisulfid unter Hochdruck

N,N-Dimethylthioformamid 10. Eingesetzt: 12 g (165 mMol) Dimethylformamid in 45 ml  $CS_2$ . Druck:  $10^4$  atm. Das  $CS_2$  wird abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und Äther im

Scheidetrichter geschüttelt. Die wässrige Phase wird verworfen. Die Ätherphase wird eingedampft und der Rückstand destilliert. Ausb. 5.04 g (36%) 10, Identifizierung durch IR-Vergleich.

N,N-Diäthylthioformamid 1. Eingesetzt: 6 g (60 mMol) N,N-Diäthylformamid in 48 ml  $CS_2$ . Druck:  $10^4$  atm. Aufarbeitung wie im vorhergehenden Versuch. Ausb. 1.61 g (23%) 1, Identifizierung durch IR-Vergleich.

#### Umsetzung von N,N-Dimethylformamid mit Kohlenstoffdisulfid und Cyclohexen unter Hochdruck

Eingesetzt: 4 g (48 mMol) Cyclohexen und 3.5 g (48 mMol) Dimethylformamid in 48 ml  $CS_2$ . Druck:  $10^4$  atm. Aufarbeitung bis zum Abdampfen des Äthers wie bei den vorhergehenden Versuchen. Der Rückstand (rotes Öl) wird in einer Säule chromatographiert (Petroläther/Äther 1:1). 1. ( $R_f = 0.6$ ): 0.85 g (9%) 11, gelbliche Kristalle, Fp. 62°. Identifizierung durch IR-Vergleich. 2. ( $R_f = 0.15$ ): 0.7 g (17%) 10, gelbliches Öl. Identifizierung durch IR-Vergleich.

#### Versuche mit $^{14}C$ -markierten Ausgangsverbindungen

Die Umsetzungen von N,N-Dimethylformamid (DMF) mit  $CS_2$  ohne und mit Zusatz von Cyclohexen werden mit  $^{14}C$ -markierten Ausgangsverbindungen (DMF oder  $CS_2$ ) ausgeführt (s. Tabellen 4 und 5). Die Umsetzungen unter Hochdruck sowie die Aufarbeitung der Ansätze und die Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte erfolgen genau wie bei den nicht radioaktiven Versuchen.  $^{14}C$ -markiertes  $CS_2$  wurde durch Verdünnen einer von der Firma Amersham Buchler, Braunschweig, in einer Ampulle gelieferten Probe  $^{14}C$ - $CS_2$  hergestellt.  $^{14}C$ -markiertes DMF wurde aus Dimethylamin und  $^{14}C$ -markierter Ameisensäure gewonnen.<sup>8</sup> Die  $^{14}C$ -Ameisensäure wurde von der oben genannten Firma bezogen und verdünnt. Die Aktivitäten von  $CS_2$ , DMF, 10 und 11 werden in einer Toluol-Lösung gemessen (5 g PPO = 2,5-Diphenyloxazol und 0.4 g POPOP = 2,2'-p-Phenyl-bis-(5-phenyloxazol) in 1 l Lösung), die Aktivität des  $CH_3I$ -Salzes 17 in Bray-Lösung.<sup>9</sup>

Tabelle 4. Radioaktive Ausbeuten bei der Hochdruck-Reaktion zwischen Kohlenstoffdisulfid und N,N-Dimethylformamid (DMF)

	Spezifische Radioaktivität gewonnen in	Ausgangs- verbindung $CS_2$	Reaktions- produkt	
			10	17
Reaktion bei 1000 atm	Zerf./mMol min	$1.17 \times 10^4$	$1.15 \times 10^4$	$1.15 \times 10^4$
	$\mu C/mMol$	$1.99 \times 10^{-2}$	$1.44 \times 10^{-2}$	$1.40 \times 10^{-2}$
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	86.2	82.7
Reaktion bei $10^4$ atm	Zerf./mMol min	$1.12 \times 10^5$	$1.15 \times 10^5$	$1.15 \times 10^5$
	$\mu C/mMol$	$4.62 \times 10^{-2}$	$4.16 \times 10^{-2}$	$4.14 \times 10^{-2}$
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	92.6	89.4
Ausgangs- verbindung DMF				
Reaktion bei $10^4$ atm	Zerf./mMol min	$1.16 \times 10^5$	$1.15 \times 10^5$	$1.15 \times 10^5$
	$\mu C/mMol$	$5.27 \times 10^{-2}$	$4.06 \times 10^{-2}$	$3.98 \times 10^{-2}$
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	77.7	75.5

Tabelle 5. Radioaktive Ausbeuten bei der Hochdruck-Reaktion zwischen Kohlenstoffdisulfid, N,N-Dimethylformamid (DMF) und Cyclohexen

	Spezifische Radioaktivität gemessen in	Ausgangs- verbindung CS <sub>2</sub>	Reaktions- produkt 10	17	Reaktions- produkt 11
Reaktion bei 8000 atm	Zerf./mMol min	$1.85 \times 10^6$	$6.91 \times 10^4$	$7.10 \times 10^4$	$1.77 \times 10^6$
	$\mu\text{C/mMol}$	$8.55 \times 10^{-1}$	$1.14 \times 10^{-2}$	$5.22 \times 10^{-2}$	$8.06 \times 10^{-1}$
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	3.8	5.9	96.8
Reaktion bei 10 <sup>4</sup> atm	Zerf./mMol min	$1.85 \times 10^5$	$1.96 \times 10^4$	$1.91 \times 10^4$	$1.81 \times 10^5$
	$\mu\text{C/mMol}$	$8.50 \times 10^{-2}$	$8.92 \times 10^{-3}$	$8.66 \times 10^{-3}$	$8.25 \times 10^{-2}$
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	10.7	10.4	99.3
		Ausgangs- verbindung DMF			
Reaktion bei 10 <sup>4</sup> atm	Zerf./mMol min	$1.16 \times 10^5$	$1.04 \times 10^5$	$1.02 \times 10^5$	$1.62 \times 10^5$
	$\mu\text{C/mMol}$	$5.27 \times 10^{-2}$	$4.75 \times 10^{-2}$	$4.69 \times 10^{-2}$	$7.36 \times 10^{-2}$
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	89.7	88.0	91.4

**Danksagung**—Wir danken Herrn R. Bühler für die Bedienung und Wartung des Hochdruckautoklaven, der uns von der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankenswerterweise zur Verfügung gestellt wurde. J. P. dankt für ein Stipendium der Graduiertenförderung. Für die Beratung bei den <sup>14</sup>C-Versuchen danken wir Herrn Prof. A. Krebs.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>4. Mitteilung: D. vor der Brück, R. Bühler und H. Plieninger, *Tetrahedron* **28**, 791 (1972).
- <sup>2</sup>K. E. Weale, *Chemical Reactions at High Pressures*, Spon, London S. 27–31, 121–28, (1967).
- <sup>3</sup>H. Plieninger und C. Heuck, *Tetrahedron* **28**, 73 (1972).
- <sup>4</sup>W. Walter, E. Schaumann und H. Paulsen, *Liebigs Ann. Chem.* **727**, 61 (1969).
- <sup>5</sup>R. Willstätter und T. Wirth, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 1920 (1909).
- <sup>6</sup>C. C. J. Culvenor, W. Davies und K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.* **1050** (1946).
- <sup>7</sup>L. Bateman, R. W. Glazebrook, C. C. Moore, M. Porter, G. W. Ross und R. W. Saville, *Ibid.* **2838** (1958).
- <sup>8</sup>J. Szmuszkovicz und R. C. Thomas, *J. Org. Chem.* **26**, 960 (1961).
- <sup>9</sup>G. A. Bray, *Anal. Biochem.* **1**, 279 (1960).