

143. Über die Reaktion von Schwefel mit Aminen und Formaldehyd. Eine neue Methode zur Herstellung von Thioformamiden und Dithiocarbamaten

von **Ludwig Maier**

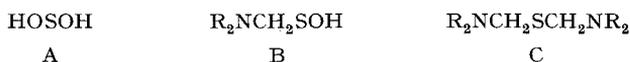
Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

(19. V. 70)

Summary. The reaction of sulfur with primary or secondary amines and formaldehyde has been studied. A simple one step process for the preparation of thioformamides ($RR'NCHS$; $R = H$, $R' = CH_3$, C_2H_5 ; $R = R' = CH_3$, C_2H_5 ; $R + R' = -(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-C_2H_4OC_2H_4-$) and the amine salts of *N,N*-dialkyl-dithiocarbamic acids ($R_2NCS_2 \cdot H_2NR_2$, $R = CH_3$, C_2H_5 , C_4H_9 ; $R_2 = -(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-C_2H_4OC_2H_4-$) is reported. In addition, the isolation of diethylamidossulfoxylic acid, $(C_2H_5)_2NSOH \cdot \frac{1}{2}H_2O$, the first derivative of a new class of compounds, is described. The physical properties and the 1H -NMR. spectra of the above mentioned compounds are given.

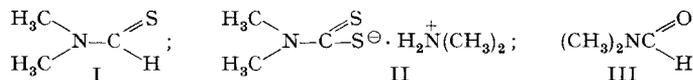
In früheren Arbeiten [1] [2] beschrieben wir die α -Aminoalkylierung von elementarem weissen Phosphor. Es wurde gezeigt, dass weisser Phosphor mit *N*-Hydroxymethyl-dialkylaminen unter Bildung von hauptsächlich drei Produkten reagiert, nämlich Tris-dialkylaminomethyl-phosphinoxid, Bis-dialkylaminomethyl-phosphinsäure und Dialkylaminomethyl-phosphonsäure [1]. Als erster Schritt wurde dabei im basischen Medium ein nucleophiler Angriff durch das Dialkylaminomethoxy-Ion postuliert [1]. Da die Reaktion aber auch noch beim pH 7 abläuft, wurde unter diesen Bedingungen ein direkter nucleophiler Angriff postuliert. Die neu gebildete P–O–C-Bindung ist instabil und sehr leicht hydrolysierbar [2]. Weitere Reaktion mit *N*-Hydroxymethyl-dialkylamin liefert dann die beobachteten Produkte [1] [2].

Überträgt man diesen Mechanismus auf die Reaktion mit anderen Elementen, so sollte man in der Reaktion von Schwefel mit *N*-Hydroxymethyl-dialkylamin drei Pro-



dukte erwarten, nämlich: Sulfoxylsäure (A), Dialkylaminomethansulfensäure (B) und Bis-dialkylaminomethyl-sulfide (C). Verbindungen des Typs C wurden in der Umsetzung von R_2NCH_2OH mit H_2S gebildet [3].

Erwärmt man eine Mischung von Schwefel, Formaldehyd und Dimethylamin in Alkohol/Wasser auf 80° , so werden in einer ziemlich schnellen Reaktion hauptsächlich zwei Produkte gebildet, nämlich Dimethylthioformamid (I) und Dimethylammoniumdimethyldithiocarbamat (II). Daneben erhält man noch sehr kleine Mengen Dimethylformamid (III)¹. Wie im Falle des Phosphors ist auch hier die Ausbeute an den Pro-



¹) Darüber wurde bereits kurz berichtet (L. Maier, [4]).

dukten I und II vom Verhältnis der Reaktanten und vom Lösungsmittel abhängig (Tabelle 1).

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Ausbeute an Dimethylthioformamid (I) und Dimethylammonium-dimethyldithiocarbamat (II) vom Verhältnis der Reaktanten in Alkohol/Wasser bei 70°*
(Es wurden immer 0,5 Mol $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, 60 ml H_2O und 100 ml Äthanol benützt.)

Versuch	Verhältnis $\text{CH}_2\text{O}:\text{HN}(\text{CH}_3)_2:\text{S}$	Reaktionszeit in Std.	Ausbeute an reinen Produkten in % (bezogen auf eingesetztes $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$)	
			$(\text{CH}_3)_2\text{NCHS}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2 \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
1	1 :1 :1	5	19,1	2,4
2	1,25:1,25:1	4	19,1	1,9
3	1 :1 :2	3	33,3	21,8
4	1 :1 :2,5	6	41,0	26,5
5	1 :1 :3,0	5	46,0	23,0
6	1 :1 :3,5	10	37,0	24,0
7	1 :1 :4,0	8	40,4	38,6

Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass die Ausbeute an Dimethylthioformamid von 19 auf 46% zunimmt, wenn das Verhältnis Formaldehyd zu Dimethylamin zu Schwefel von 1:1:1 auf 1:1:3 erhöht wird. Eine weitere Erhöhung des Verhältnisses auf 1:1:4 verursacht jedoch eine Abnahme der Ausbeute an Thioformamid, wogegen die Ausbeute an Dimethylammonium-dimethyldithiocarbamat kontinuierlich mit steigender Menge Schwefel zunimmt. Das ist zu erwarten, da bekannt ist, dass Thioformamide mit Schwefel unter Bildung von Dithiocarbamaten reagieren [5] – in der einzigen hierüber erschienenen Arbeit waren die Bedingungen allerdings sehr drastisch (220°C) [5].

Die Ausbeute an den verschiedenen Produkten ist weiterhin abhängig vom Lösungsmittel und von der Art der verwendeten Amine.

So wurde keine Reaktion beobachtet, wenn eine Mischung von Formaldehyd, Dimethylamin oder Diäthylamin und Schwefel (Verh. 1:1:3) in 60 ml H_2O (für 0,5 Mol CH_2O) ohne Zusatz von Alkohol 8 Std. zum Rückfluss erhitzt wurde. Wenn andererseits eine Mischung von Paraformaldehyd, Schwefel und Piperidin (Verh. 1:1:1) in Äthanol ohne Wasser (30 ml Äthanol für 0,3 Mol CH_2O) für 28 Std. zum Rückfluss erhitzt wurde, konnte nur eine kleine Menge Dithiocarbamat isoliert werden, die Bildung von Piperidinothioformamid jedoch nicht nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass beim Rückflussskochen von Paraformaldehyd, Morpholin und Schwefel (Verh. 1:2:3) für 5 Std. bei 128° eine 74-proz. Ausbeute an Dithiocarbamat erhalten wurde [5].

In unserem System mit Wasser/Alkohol als Lösungsmittel wurde keine Reaktion beobachtet, als Morpholin, Formaldehyd und Schwefel für 48 Std. zum Rückfluss erhitzt wurden, dagegen wurde im System Piperidin, Formaldehyd und Schwefel (Verh. 1:1:3) nach 15 Std. Rückfluss eine 49-proz. Ausbeute an Piperidinium-piperidinothiocarbamat erhalten.

Als eine Mischung von Piperidin, Formaldehyd und Schwefel im Verh. 1:1:1 in Alkohol/Wasser zum Rückfluss erhitzt wurde, wurde sowohl Piperidinothioformamid (24,8%) wie auch das Dithiocarbamat-Salz (17,8%) isoliert. Es ist unklar, warum Morpholin unter diesen Bedingungen nicht reagierte.

Es schien zunächst, dass der pK_a -Wert des Amins eine entscheidende Rolle im Ablauf der Reaktion spielt. Nur solche Amine, die einen pK_a -Wert von 9 und höher haben, scheinen in unserem System zu reagieren, z. B. ist der pK_a -Wert von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 10,64, Et_2NH 10,98, Bu_2NH 11,25, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ 11,22 und $\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}$ 11,27. Dagegen sind Amine mit einem pK_a -Wert geringer als 9 ungeeignet, z. B. Morpholin 8,36, N-Methylanilin 5,21.

Später wurde jedoch gefunden, dass die Reaktion von Morpholin mit Schwefel und Formaldehyd durch Pyridin katalysiert werden kann. So erhält man bei Zusatz von 6 ml Pyridin zu einem 0,5-Mol-Ansatz mit Morpholin in 63% Ausbeute Morpholinothioformamid. Die Wirkung des Pyridins besteht jedoch nicht darin, die Basizität der Lösung zu erhöhen. Es scheint, dass Pyridin ein Katalysator für die Öffnung des Schwefelringes ist und dass dann erst Morpholin in Reaktion tritt. Es sei bemerkt, dass Pyridin im Dimethylaminansatz keinen Effekt hatte. Die Thioformamid- wie auch die Dithiocarbamat-Ausbeuten waren unverändert.

Die Reaktion ist nicht auf sekundäre Amine beschränkt. Auch Methylamin und Äthylamin reagieren mit Formaldehyd und Schwefel im Lösungsmittelgemisch Wasser/Alkohol unter Bildung der entsprechenden Thioformamide.

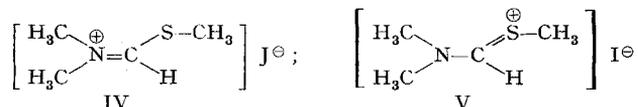
Identifizierung und NMR.-Spektren der dargestellten Produkte. – $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{S}$, Dimethylthioformamid (I), wurde als schwach gelbe Flüssigkeit, Sdp. 95–100°/10 Torr, n_D^{20} 1,5718 (Lit. [6]: Sdp. 97°/12 Torr, [7]: Sdp. 93°/11 Torr) erhalten. Das $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum von I (s. Tabelle 2) stimmt mit den Literaturwerten überein [7] [8] [9]. Für die Zuordnung wurden die für das Dimethylformamid angeführten Argumente herangezogen [10].

Die Verschiedenheit der zwei Methylgruppen wird durch die gehinderte Rotation um die C–N-Bindung verursacht. Die Energiebarriere E der Rotation um die C–N-Bindung wurde mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie bestimmt und zu $27,9 \pm 1$ Kcal/Mol (in Substanz) oder 24,0 kcal/Mol (in *o*-Dichlorbenzol) gefunden [8]. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Aktivierungsenergie der Rotation um die C–N-Bindung in Dimethylthioformamid höher ist als im entsprechenden Formamid ($9,6 \pm 1,5$ kcal/Mol [11a], $18,3 \pm 0,7$ kcal/Mol [11b], 22,0 kcal/Mol [11c], 20,5 kcal/Mol [11d]). Daraus muss geschlossen werden, dass der Beitrag der polaren Form $\text{N}^{\oplus}=\text{C}-\text{S}^{\ominus}$ in Thioformamid höher ist als der entsprechende Beitrag $\text{N}^{\oplus}=\text{C}-\text{O}^{\ominus}$ in Form-



amid. Ein derartiges Ergebnis war zu erwarten, weil der Schwefel im Vergleich zum Sauerstoff eine wesentlich geringere Neigung besitzt, Doppelbindungen zu bilden und daher der Anteil der polaren Grenzform an der Mesomerie gegenüber den Amiden noch vergrößert wird.

I gibt ein CH_3J -Addukt vom Smp. 122–124° (Lit. [6]: Smp. 122–123°). Das $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum spricht für die Ammonium-Struktur IV und nicht für die Sulfonium-



Struktur V, da die Methylgruppen am Stickstoff in IV noch weniger abgeschirmt sind als im Dimethylthioformamid und ausserdem auch der Abstand zwischen den Signalen für die beiden Methylgruppen zugenommen hat.

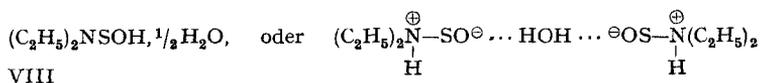
Dimethylammonium-dimethyldithiocarbamat (II) bildet farblose Kristalle vom Smp. 129–131° (Lit. [12]: Smp. 132°). Die Zuordnung der zwei verschiedenen Methylgruppen (Tab. 2) wurde auf Grund der Tatsache gemacht, dass beim Zufügen von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$ nur das NH_2 -Signal und das bei der höchsten Feldstärke gelegene Signal an Intensität zunahm.

II bildet mit CH_3J den Thioester $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{N}}}\text{C}-\text{SCH}_3$, farblose Kristalle vom Smp. 46 bis 47° (Lit. [12]: Smp. 47°). Alle Methylgruppen gaben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein separates Signal. Die Zuordnung basiert auf dem Befund, dass das Signal für die SCH_3 -Gruppe ein scharfes Singulett ist, wogegen die Signale für die an den Stickstoff gebundenen Methylgruppen bei Raumtemperatur breit und nicht gut aufgelöst sind. Ausserdem ist im $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{S})\text{SCH}_3$ wegen der Kopplung die Zuordnung der einzelnen Signale eindeutig, und auch hier erscheint das durch die SCH_3 -Gruppe hervorgerufene Signal an der gleichen Stelle. Das Auftreten von 2 Signalen für die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe, das bei tieferen Temperaturen noch ausgeprägter wird [13], ist wiederum durch eine behinderte Rotation um die C–N-Bindung bedingt:



In der Umsetzung des Diäthylamins mit Formaldehyd und Schwefel wurde neben Diäthylthioformamid und Diäthylammonium-diäthylaminodithiocarbamat noch eine dritte Verbindung in Ausbeuten von 6 bis 9% (bezogen auf eingesetztes Diäthylamin) isoliert, und zwar als weisser, kristalliner Festkörper vom Smp. 132–135° (unter Zersetzung; wird bei 125° gelb und sintert, wird bei weiterem Erhitzen braun und beginnt bei 132° unter Blasenbildung zu schmelzen). Die Verbrennungsanalyse gab die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NSO}_{1,5}$. Die Verbindung ist schwach sauer und zeigt in wässriger Lösung ein pH von 6,1 (0,038 M Lösung). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt sie Signale für (in D_2O) CH_3 bei 1,70 ppm (*t*, $J_{\text{HH}} = 7, 3\text{H}$), CH_3CH_2 bei 3,51 ppm (*q*, $J_{\text{HH}} = 7, 2\text{H}$) und ein Singulett bei 5,28 ppm (1 H); in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ erscheinen die Signale für CH_3 bei 1,21 ppm (*t*, $J_{\text{HH}} = 7, 3\text{H}$), CH_3CH_2 bei 2,91 ppm (*q*, $J_{\text{HH}} = 7, 2\text{H}$) und ein sehr breites Signal von 5,83 bis 7,0 ppm (1 H).

Da Diäthylamin als Ausgangsmaterial benützt wurde, müssen diese Werte mindestens verdoppelt werden. Beim Kochen mit Salzsäure wird SO_2 entwickelt und es scheidet sich Schwefel aus. Wässrige AgNO_3 -Lösung wird reduziert. Bei Versuchen, die Substanz mit HCl oder NaOH zu titrieren wurde kein Verbrauch beobachtet. Das Massenspektrum gibt Signale für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, Schwefel (S_8 bis S_1), SO_2 , SO und H_2O . Diese Eigenschaften sind für eine Substanz mit Struktur VIII zu erwarten. Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei 2440 cm^{-1} ($\overset{+}{\text{HNR}}_2$) und weist auf die Betain-Struktur. Es würde das erste stabile Derivat einer N-Sulfensäure darstellen.

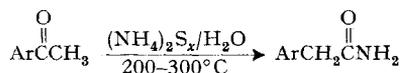


Wenn auch mit Dimethyl- und Diäthylamin gute Ausbeuten an den entsprechenden Thioformamiden erhalten wurden, wurde mit Dibutylamin ein Produkt in 46% Ausbeute isoliert, das zu 53% aus $\text{Bu}_2\text{NCS}_2 \cdot \text{H}_2\text{NBu}_2$ und zu 47% aus Dibutylamin bestand. Sehr wahrscheinlich verursacht die grössere Basizität der Lösung (Bu_2NH , $\text{p}K_a = 11,25$) sofort ein Weiterreagieren des Thioformamids zum Dithiocarbamat.

In der Umsetzung des Piperidins oder Pyrrolidins mit Schwefel und Formaldehyd wurde in jedem Fall das entsprechende Thioformamid und Dithiocarbamat isoliert. Mit Morpholin trat Reaktion nur in Gegenwart von Pyridin ein. Hier wurde in der Hauptsache das Morpholinthioformamid gebildet (59–63% Ausbeute), daneben aber auch das entsprechende Dithiocarbamat-Salz.

Mit den primären Aminen Methylamin und Äthylamin schliesslich konnten in der Reaktion mit Formaldehyd und Schwefel in Wasser-Äthanol nur die entsprechenden Thioformamide isoliert werden, während die Bildung von Dithiocarbamaten nicht festgestellt werden konnte. Die Produkte wurden durch Verbrennungsanalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert (Daten s. Tabelle 2).

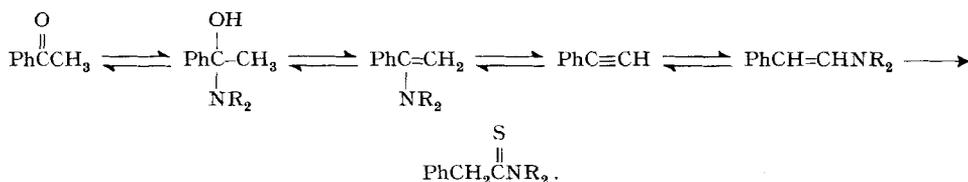
Zum Reaktionsmechanismus. – Die Reaktion des Schwefels mit Formaldehyd und sek. Aminen gehört in die Klasse der *Willgerodt-Kindler*-Reaktion, die man definieren kann als eine Oxydation durch eine Polysulfid-Lösung, in der eine Carbonyl-Funktion zu einer Methylengruppe reduziert wird und ein endständiges Kohlenstoffatom oxydiert wird zu einer Carboxy-, Carboxamid- oder Carbothioamid-Gruppe, abhängig von der Art der verwendeten Polysulfid-Lösung. Wenn auch die Ausbeuten variieren, geben Verbindungen mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst das gleiche Pro-



dukt. So erhält man z. B. mit Acetophenon, Styrol Phenylacetylen, Phenylacetaldehyd, 1-Phenyläthanol, 2-Phenyläthanol, 1-Phenyläthanthiol, 2-Phenyläthyldisulfid und 1-Phenyläthylamin immer ein Phenylelessigsäure-Derivat [14].

In der Literatur sind mehrere zusammenfassende Artikel über die *Willgerodt-Kindler*-Reaktion erschienen [14–18]. Bisher wurden folgende vier Mechanismen diskutiert:

a) *Amin-Mechanismus* [15]:



Der Amin-Mechanismus kann kein allgemeiner Reaktionsweg sein, da die Polysulfid-Oxydation auch mit Natrium-polysulfid bewirkt werden kann. Ausserdem tritt in einigen Systemen sicher keine Dreifachbindung auf, da Methylgruppen in der Seitenkette die Reaktion nicht stören.

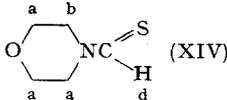
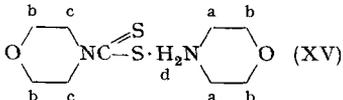
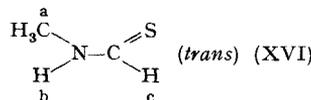
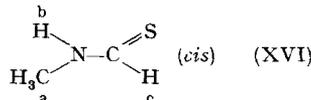
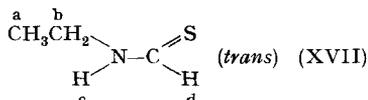
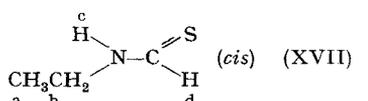
Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen

Verbindung	Lösungs- mittel	Chem. Verschiebung in ppm (Koppl.- Konst. in Hz), Tetramethylsilan (TMS) als Ref. (Das CHS-Signal ist sehr konzentrationsabhängig.) ^{b)}			
		a	b	c	d
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{N}=\text{C}=\text{S} \quad (\text{I})$ <p style="text-align: center;"> ^a ^b ^c </p>	CDCl ₃	3,26 (<i>d</i> , $J_{ac} =$ 0,84, 3H)	3,32 (<i>d</i> , $J_{bc} =$ 0,6, 3H)	9,19 (<i>g</i> , 1H)	
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}=\text{S}^\ominus \cdot \text{H}_2\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_2 \quad (\text{II})$ <p style="text-align: center;"> ^b ^c ^a </p>	CDCl ₃ D ₂ O ^{a)}	2,77 (<i>s</i> , 5,9H) 3,15 (<i>s</i> , 6H)	3,55 (<i>s</i> , 6H) 3,91 (<i>s</i> , 6H)	9,37 (<i>s</i> , 2H) 5,16 (<i>s</i> , 2H)	
$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{N}^+=\text{C}=\text{S}-\text{CH}_3 \right] \text{J}^- \quad (\text{IV})$ <p style="text-align: center;"> ^b ^c ^a ^d </p>	CDCl ₃	3,13 (<i>s</i> , 3H)	3,44 (breit <i>s</i> , 3H)	3,88 (breit <i>s</i> , 2,89H)	10,86 (breit <i>s</i> , 1,04H)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{N}=\text{C}=\text{S}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;"> ^b ^c ^a </p>	CDCl ₃	2,60 (<i>s</i> , 3H)	3,40 (breit)	3,50 (breit, $b+c =$ 6H)	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array} \text{N}=\text{C}=\text{S} \quad (\text{VI})$ <p style="text-align: center;"> ^a ^b ^{a'} ^{b'} </p>	CDCl ₃	1,21 (<i>t</i> , $J_{\text{HH}} =$ 7)	3,54 (<i>g</i> , $J_{\text{HH}} =$ 7) 3,82 (<i>g</i> , $J_{\text{HH}} =$ 7)	9,20 (breit <i>s</i> , 0,96H)	
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}=\text{S}^\ominus \cdot \text{H}_2\text{N}^\oplus(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 \quad (\text{VII})$ <p style="text-align: center;"> ^{a'} ^{b'} ^c ^b ^a </p>	CDCl ₃	1,23 (<i>t</i> , $J_{\text{HH}} =$ 7,5)	3,15 (<i>g</i> , $J_{\text{HH}} =$ 7,2, 4,18H) 4,06 (<i>g</i> , $J_{\text{HH}} =$ 7,2, 4,02H)	8,88 (<i>s</i> , 2,12H)	
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NSOH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \quad (\text{VIII})$ <p style="text-align: center;"> ^a ^b ^c </p>	D ₂ O ^{a)} (CD ₃) ₂ SO	1,70 (<i>t</i> , $J_{\text{HH}} =$ 7,6H)	3,51 (<i>g</i> , $J_{\text{HH}} =$ 7,3,96H)	5,28 (<i>s</i> , 2,2H)	
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}=\text{S}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;"> ^a ^c ^b </p>	CDCl ₃	1,25 (<i>t</i> , $J_{\text{HH}} =$	2,58 (<i>s</i> , 3,04H)	3,85 (breit,	

Tabelle 2. (Fortsetzung)

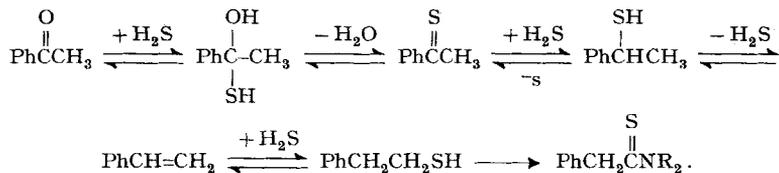
Verbindung	Lösungs- mittel	Chem. Verschiebung in ppm (Koppl.- Konst. in Hz), Tetramethylsilan (TMS) als Ref. (Das CHS-Signal ist sehr konzentrationsabhängig.) ^{b)}			
		a	b	c	d
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{(c')} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{NC}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2^* \text{ (IX)}$	CDCl ₃	7,6 H) 0,9 (<i>m</i> , 6 H)	1,50 (<i>m</i> , 8 H)	4,12 H) 2,98 (<i>m</i> , 2,18 H) c' 4,0 (<i>m</i> , 1,73 H)	7,7 (<i>s</i> , 0,98 H)
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{NC}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{d} \end{array} \text{ *)}$	CDCl ₃	0,9 (<i>m</i> , 6 H)	1,40 (<i>m</i> , 8 H)	3,23 (<i>m</i> , 4 H)	8,01 (<i>s</i> , 0,97 H)
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{NC}=\text{S} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{d} \end{array} \text{ *)}$	CDCl ₃	0,95 (<i>m</i> , 5,8 H)	1,51 (<i>m</i> , 7,9 H)	3,45 (<i>t</i> , <i>J</i> _{HH} = 7,2 H) c' 3,75 (<i>t</i> , <i>J</i> _{HH} = 7,2 H)	9,16 (<i>s</i> , 1 H)
$\begin{array}{c} \text{a} \quad \quad \text{b} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{NC}=\text{S} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{c} \quad \quad \text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{a} \quad \quad \text{d} \end{array} \text{ (X)}$	CDCl ₃	2,01 (<i>m</i> , 4,0 H)	3,62 (<i>m</i>)	3,73 (<i>m</i> , b+c = 4,03 H)	9,30 (<i>breit s</i> , 0,92 H)
$\begin{array}{c} \text{a} \quad \quad \text{c} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{NC}=\text{S} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{c} \quad \quad \text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{a} \quad \quad \text{d} \end{array} \cdot \text{H}_2\text{N}^{\oplus} \begin{array}{c} \text{b} \quad \quad \text{a} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{b} \quad \quad \text{a} \end{array} \text{ (XI)}$	CDCl ₃	1,95 (<i>m</i> , 8,0 H)	3,43 (<i>m</i> , 4,1 H)	3,85 (<i>m</i> , 3,82 H)	9,30 (<i>breit s</i> , 1,94 H)
$\begin{array}{c} \text{a} \quad \quad \text{b} \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{a} \quad \quad \text{c} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{d} \end{array} \text{ (XII)}$	CDCl ₃	1,71 (<i>m</i> , 6,0 H)	3,61 (<i>m</i> , 2 H)	3,96 (<i>m</i> , 2 H)	9,15 (<i>breit s</i> , 0,94 H)
$\begin{array}{c} \text{a} \quad \quad \text{c} \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{NC}=\text{S} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{c} \quad \quad \text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{a} \quad \quad \text{d} \end{array} \cdot \text{H}_2\text{N}^{\oplus} \begin{array}{c} \text{b} \quad \quad \text{a} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{b} \quad \quad \text{a} \end{array} \text{ (XIII)}$	CDCl ₃	1,64 (9,4-proz.) (<i>m</i> , 12 H)	3,30 (<i>m</i> , 4,1 H)	4,35 (<i>m</i> , 3,92 H)	9,07 (<i>breit s</i> , 2,12 H)
		(6,46-proz.) 1,63	3,30	4,35	8,82
$\left[\begin{array}{c} \text{a} \quad \quad \text{c}' \\ \text{a} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{a} \quad \quad \text{c} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{d} \end{array} \right] \text{J}^- \begin{array}{c} \text{b} \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	CDCl ₃	1,86 (<i>m</i> , 6,0 H)	3,08 (<i>s</i> , 3,06 H)	3,76 (<i>m</i> , 1,95 H)	10,78 (<i>s</i> , 0,96 H)

Tabelle 2. (Schluss)

Verbindung	Lösungs- mittel	Chem. Verschiebung in ppm (Koppl.- Konst. in Hz), Tetramethylsilan (TMS) als Ref. (Das CHS-Signal ist sehr konzentrationsabhängig.) ^{b)}			
		a	b	c	d
 (XIV)	CDCl ₃	3,68 (<i>m</i> , 6,08 H)	4,08 (breit <i>t</i> , 2,0 H)	9,25 (<i>s</i> , 1 H)	
 (XV)	D ₂ O ^{a)}	3,68 (<i>q</i> , 4 H)	4,25 (10 Si- gnale, 8 H)	4,80 (<i>q</i> , 4 H)	4,85 (<i>s</i> , 2 H)
 (<i>trans</i>) (XVI)	CDCl ₃	3,13 (<i>d</i> , <i>J</i> _{ac} = 1,04, 3 H)	8,13 (breit, 1 H)	9,41 (<i>q</i> , <i>J</i> _{ac} = 1,04, 1 H)	
 (<i>cis</i>) (XVI)	CDCl ₃	3,33 (<i>d</i> , <i>J</i> _{ac} = 0,52, 3 H)	8,13 (breit, 1 H)	9,10 (<i>q</i> , <i>J</i> _{ac} = 0,52, 1 H)	
 (<i>trans</i>) (XVII)	CDCl ₃	1,28 (<i>t</i> , <i>J</i> _{ab} = 7, 3 H)	3,70 (<i>q</i> , <i>J</i> _{HH} = 7, 2 H)	8,70 (<i>s</i> , 1 H)	9,31 (<i>s</i> , 1 H)
 (<i>cis</i>) (XVII)	CDCl ₃	1,28 (<i>t</i> , <i>J</i> _{ab} = 7, 3 H)	3,50 (<i>q</i> , <i>J</i> _{HH} = 7, 2 H)	8,70 (<i>s</i> , 1 H)	9,11 (<i>s</i> , 1 H)

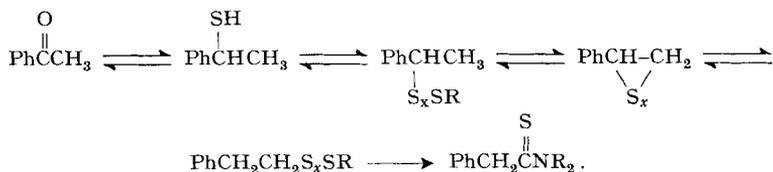
*) Für die Zuordnung von C₄H₉ = ^aCH₃CH₂^bCH₂^{c(c')}CH₂; a) TMS in Kapillare; b) *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett.

b) Thiol-Mechanismus [5]:



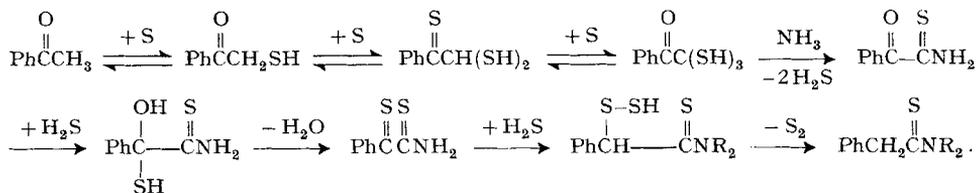
Obwohl der Thiol-Mechanismus mit den meisten betreffend die Willgerodt-Kindler-Reaktion gemachten Beobachtungen vereinbar ist, so ist dagegen zu halten, dass kürzlich gefunden wurde, dass eine Methylengruppe in α -Stellung zur Carbonylgruppe schon bei Raumtemperatur mit Schwefel unter Bildung einer Thiolgruppe reagiert [16] [17].

c) *Thioepoxid-Mechanismus* [19]:

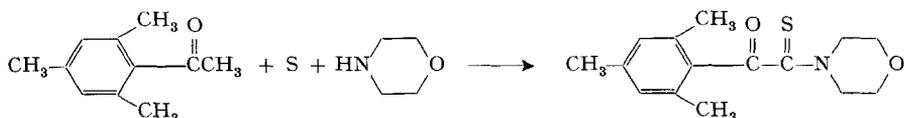


Dieser Mechanismus wurde ursprünglich von *Yukava & Kishi* [19] vorgeschlagen um die Postulierung von Styrol als Zwischenprodukt in der Reaktion mit Acetophenon zu vermeiden, da sie Bedingungen fanden, unter denen Styrol in viel niedrigerer Ausbeute in Phenylacetamid umgewandelt wurde als Acetophenon selbst. Ihre Reaktionsbedingungen waren jedoch nicht die gleichen wie die in der *Willgerodt*-Reaktion. Ausserdem zeigten *Carmack & DeTar* [20] dass die Ausbeute an Phenylacetamid in beiden Fällen ungefähr gleich ist.

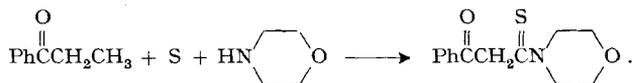
d) *α-Thiol-Mechanismus* [16] [17] [18]:



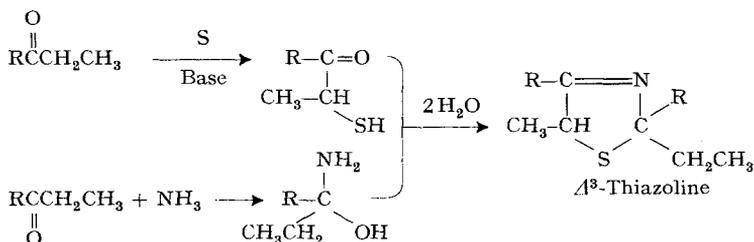
Primärer Angriff wird an der Methylengruppe α zur Carbonylgruppe postuliert. Es wurden mehrere Produkte isoliert, die diesen Mechanismus zu bestätigen scheinen. So blieb bei der Oxydation des Mesitylmethylketons die Ketogruppe erhalten [21].



Weiterhin wurde bei der Oxydation von Propiophenon ein Produkt isoliert, in welchem nur die endständige Methylgruppe in eine Carboxygruppe umgewandelt wurde, während die Carbonylgruppe unverändert blieb [22].

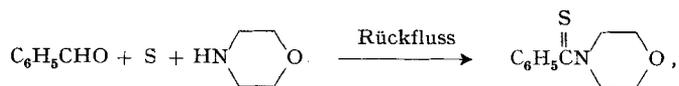


Schliesslich isolierte *Asinger* mit seiner Gruppe mehrere Produkte, welche den α -Thiol-Mechanismus zu bestätigen scheinen [17] [18]:

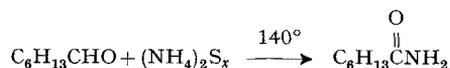


Aber selbst unter den von *Asinger* angewandten sehr milden Bedingungen [18] reagierte aliphatische Aldehyde träge und in unklarer Weise.

Obwohl aromatische Aldehyde unter den *Willgerodt-Kindler*-Bedingungen [23] gute Ausbeuten an den entsprechenden Thioamiden ergeben, z. B.



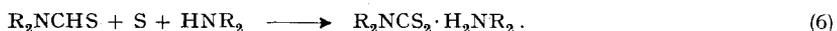
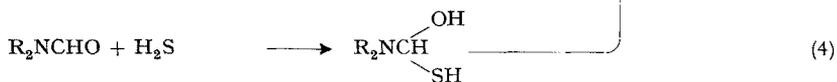
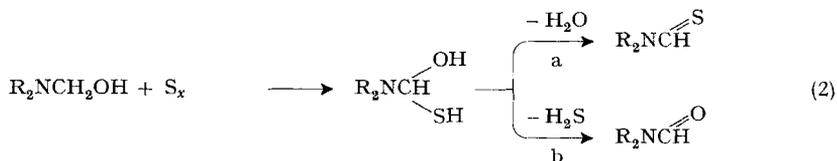
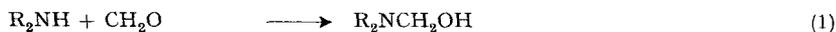
scheinen aliphatische Aldehyde noch sehr wenig untersucht zu sein. Tatsächlich sind hierüber bisher erst zwei Arbeiten publiziert worden. So gab Heptanal beim Erhitzen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ und Pyridin für 5 Std. auf 140° in einem Bombenrohr *n*-Heptanamid in 46% Ausbeute [24]. Und schliesslich wurde beim Erhitzen von Paraformaldehyd mit



überschüssigem Morpholin und Schwefel für 5 Std. auf 130° Morpholinium-morpholino-4-dithiocarbamat in 74% Ausbeute erhalten [5].



Wie schon eingangs gesagt, werden beim Erhitzen von Formaldehyd mit einem sek. Amin und Schwefel in Wasser/Äthanol auf 70° hauptsächlich zwei Produkte gebildet, und zwar ein Thioformamid und ein Dithiocarbamat. Um die Bildung der beiden Produkte erklären zu können, müssen folgende Reaktionsabläufe in Betracht gezogen werden:



Die Stufe (1) ist hinreichend in der Literatur dokumentiert [3]. Ausserdem konnten auch wir in der α -Aminoalkylierung des weissen Phosphors beweisen, dass N-Hydroxymethyl-dialkylamin das reagierende Agens ist [1] [2]. Der nächste Schritt besteht entweder in der Bildung einer Thiolverbindung (Gl. 2) oder von Formamid und Schwefelwasserstoff (Gl. 3). Da Schwefelwasserstoff unter den von uns benützten Bedingungen sich nicht an Formamid anlagert (Gl. 4), scheint nur Schritt (2) einzutreten. Die so ge-

bildete Thiolverbindung ist instabil und zerfällt hauptsächlich in Wasser und Thioformamid. Da nur Spuren von Formamid nachgewiesen werden konnten, scheint die Reaktion 2b nur in untergeordnetem Masse einzutreten. Die Reaktion nach Gl. 5 kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da Formamid unter den von uns benützten Bedingungen nicht mit Schwefel reagiert. Dass die Reaktion nach Gl. 6 eintritt, konnten wir in einem unabhängigen Experiment zeigen; unter Anwendung von anderen Bedingungen wurde diese Reaktion auch schon beschrieben [5].

Experimenteller Teil^{a)}

(mitbearbeitet von **A. Hauser** und **R. Gredig**)

(Die ¹H-NMR.-Daten aller Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.)

1. $(\text{CH}_3)_2\text{NCHS}$ (I) und $(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2 \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (II); Verhältnis S:CH₂O:HN(CH₃)₂ = 3:1:1. Zu 56,2 g einer 40-proz. (CH₃)₂NH-Lösung (22,5 g (CH₃)₂NH = 0,5 Mol) und 100 ml EtOH gibt man unter Eiskühlung 40,5 g einer 37-proz. Formaldehydlösung (15 g CH₂O = 0,5 Mol), erwärmt auf Raumtemperatur und setzt 48 g (1,5 Mol) Schwefel zu. Dann erhitzt man unter Rühren zum Rückfluss. Nach etwa 3 Std. bildet sich eine Schmiere^{b)}, die nach weiterem Rückflusskochen wieder in Lösung geht (~2 Std.). H₂S-Entwicklung setzt erst ein, wenn die Schmiere wieder in Lösung zu gehen beginnt. Dann wird von überschüssigen Schwefel abfiltriert (26 g), vom Filtrat der Alkohol abdestilliert und mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt gewinnt man durch Destillation, nach einem kleinen Vorlauf [enthält $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (III); ¹H-NMR.: CH₃ bei 2,84 und 2,95 δ (6H), CH bei 8,0 δ (1H) (Lit. [25]: CH₃ bei 2,88 und 2,97 δ und CH bei 8,02 δ)], 20,5 g (46% bezogen auf eingesetztes Amin) I, Sdp. 95–101°/10 Torr, $n_D^{20} = 1,5718$ (Lit. [6]: Sdp. 97°/12 Torr, [7]: Sdp. 93°/11 Torr). Das IR.-Spektrum stimmt mit den publizierten Werten [26] überein.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{NS}$	Ber. C 40,41	H 7,93	N 15,71	S 36,00%
(89,15)	Gef. „ 41,66	„ 8,52	„ 15,29	„ 35,17%

I gibt mit CH₃J (in C₆H₆ hergestellt) ein *Addukt* vom Smp. 122–124° (Lit. [6]): Smp. 122–123°. Das ¹H-NMR.-Spektrum bestätigt *Struktur IV* für dieses Produkt (s. Tab. 2).

Aus dem H₂O-Extrakt gewinnt man durch Eindampfen 13 g rohes II, (31,2% bezogen auf eingesetztes (CH₃)₂NH), das nach dem Anrühren mit Alkohol in weissen Kristallen (9,5 g = 23%) vom Smp. 129–131° anfällt (Lit. [12]: Smp. 132°). IR.-Spektrum stimmt mit Literaturangaben [27] überein.

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$	Ber. C 36,09	H 8,48	N 16,86	S 38,60%
(166,31)	Gef. „ 35,84	„ 8,70	„ 16,73	„ 38,32%

5 g des Salzes II werden mit 4,3 g CH₃J in 50 ml CH₃OH eine Stunde bei 20° gerührt, dann in Wasser gegossen, der Festkörper abfiltriert und aus CH₃OH/H₂O umkristallisiert. Man erhält 3,5 g (86,5%), *Dithioester* $(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2\text{CH}_3$, vom Smp. 46–47° (Lit. [12]: Smp. 47°).

Beim *Rückflusskochen* von S:CH₂O:HN(CH₃)₂ = 1,75:0,5:0,5 erhält man nach 4 Std. eine Schmiere, die bei weiterem Rückflusskochen unter H₂S-Entwicklung wieder in Lösung geht. Nach 10 Std. Rückfluss haben sich 2,12 g H₂S entwickelt. Aufarbeitung nach 1. gibt 34 g Schwefel, 1 g Vorlauf vom Sdp. 40–50°/10 Torr (der nach der ¹H-NMR.-Analyse aus 55% I, 28% (CH₃)₂NCHO und 17% II besteht) und 16,5 g (37%) I vom Sdp. 95–100°/10 Torr (das nach der ¹H-NMR.-Analyse 2,5% (CH₂)₂NCHO enthält). Aus der wässrigen Phase gewinnt man 12 g (28,8%) II vom Smp. 130–132°.

In einem *dritten Experiment* wurde bei einem Verhältnis von S:CH₂O:HN(CH₃)₂ = 1,5:0,5:0,5 das Rückflusskochen sofort abgebrochen, als sich die Schmiere zu bilden begann. Aufarbeitung nach 1 gab 19 g (42,6%) I und 12 g (28,8%) II. – Wurde bei Anwendung des gleichen Verhältnisses das Rückflusskochen schon nach 2 Std. eingestellt, so waren nach dieser Zeit nur 3 g Schwefel verbraucht worden. Aufarbeitung nach 1. gab 5 g Destillat, das nach der ¹H-NMR.-Analyse aus 60%

²⁾ Mikroanalysen wurden von *A. Peisker-Ritter* und *H. Wolf*, Brugg/AG, sowie *W. Manser*, ETH Zürich, durchgeführt.

³⁾ Diese Schmiere besteht hauptsächlich aus Schwefel. In CS₂ gelöst zeigte sie im ¹H-NMR.-Spektrum nur schwache Signale bei 3,38 δ (breit ~6H), 4,50 δ (s, ~1,5H), 4,58 δ (breit ~1H) und 4,70 δ (m, ~2H).

I, Spuren $(CH_3)_2NCHO$ und 40% unbekannter Produkte bestand. Die unbekanntenen Produkte zeigten im 1H -NMR.-Spektrum Signale bei 2,22, 2,26, 2,32, 2,66, 3,47, 3,85, 3,97, 4,0, 4,04, 4,08, 4,42 und 5,13 δ . Die Signale bei 2,22 δ und 4,0 δ sind wahrscheinlich dem Thioäther $(CH_3)_2NCH_2SCH_2N(CH_3)_2$ zuzuordnen, da eine reine Probe dieses Thioäther in $CDCl_3$ Signale gab für CH_3 bei 2,23 δ (12H) und CH_2 bei 4,0 δ (4H).

2. $(C_2H_5)_2NCHS$ (VI) und $(C_2H_5)_2NCS_2 \cdot H_2N(C_2H_5)_2$ (VII): Aus 15 g (0,5 Mol) CH_2O , wässrige Lösung, 36,6 g (0,5 Mol) Et_2NH , 48 g (1,5 Mol) Schwefel, 35 ml H_2O und 100 ml $EtOH$ analog 1. erhält man nach 4 Std. Rückfluss aus dem Ätherextrakt durch Destillation 12 g (20,4%) VI, Sdp. 105-107°/9 Torr, $n_D^{20} = 1,5409$ (Lit. [6]: Sdp. 117°/14 Torr; [7] Sdp. 107°/11 Torr).

$C_6H_{11}NS$	Ber.	C 51,22	H 9,44	N 11,96	S 27,38%
(117,2)	Gef.	„ 51,04	„ 9,69	„ 11,83	„ 26,91%

Aus der H_2O -Phase gewinnt man durch Eindampfen zur Trockene und Extrahieren des Rückstandes mit Aceton 5 g (9%) acetonlösliches Salz VII vom Smp. 81-82° (Lit. [12]: Smp. 81°).

$C_9H_{22}N_2S_2$	Ber.	C 48,61	H 9,93	N 12,62	S 28,88%
(222,43)	Gef.	„ 48,34	„ 10,21	„ 12,02	„ 28,56%

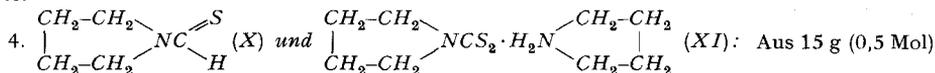
2 g des Salzes VII geben mit 1,3 g CH_3J in 20 ml CH_3OH 1 g des Dithioesters $Et_2NCS_2CH_3$, $n_D^{20} = 1,5820$ (Lit. [12]: $n_D^{20} = 1,5812$). Daneben erhält man aus der H_2O -Phase auch noch 6 g (9,2%) acetonunlösliches weissen Festkörper VIII, der sich aus Alkohol/Aceton umkristallisieren lässt. Er wird dann in dünnen, weissen Blättchen erhalten, die bei 125° rot-braun werden und sich bei 130° zu zersetzen beginnen. Bei 134° ist die Zersetzung unter Blasenbildung sehr heftig. Das 1H -NMR.-Spektrum und die Analyse stimmen mit der für VIII vorgeschlagenen Struktur überein. IR. (in KBr.): Banden bei 3380 m (H_2O), 2930 *sst*, (2860 *sh*), (2810 *sh*), 2780 *st*, 2740 *st*, 2440 m (HNR_2^+), 2345 *s*, 1625 *s*, 1575 *ss*, 1476 *s*, 1455 *m*, 1437 *m*, 1387 *m*, 1373 *s*, 1335 *s*, 1130 *sst* (breit), 1043 *m*, 1005 *sst*, 995 *sst*, 795 *m*, 750 *s*, 670 *st*, 652 *st*.

$C_4H_{11}NOS, \frac{1}{2}H_2O$	Ber.	C 36,89	H 9,28	N 10,75	S 24,62%
(130,21)	Gef.	„ 36,62; 36,64	„ 9,24; 9,46	„ 10,24; 10,26	„ 24,36; 24,14%

3. $(C_4H_9)_2NCS_2 \cdot H_2N(C_4H_9)_2$ (IX): Aus 15 g (0,5 Mol) CH_2O , wässrige Lösung, 64,6 g (0,5 Mol) Bu_2NH , 48 g (1,5 Mol) S und 100 ml $EtOH$. Nach 12 Std. Rückfluss wie in 1. aufgearbeitet. Aus dem Äther-Extrakt erhält man 40 g (46,3%) einer Flüssigkeit vom Sdp. 70-75°/4 Torr, die nach der 1H -NMR.-Analyse aus 53,2% IX und 46,8% $(C_4H_9)_2NH$ besteht. Beim Stehen kristallisiert die Mischung teilweise. Der Festkörper wird abfiltriert und mit wenig Aceton gewaschen. Man erhält reines IX vom Smp. 49-50°, Misch-Smp. mit authentischer Probe, hergestellt aus $(C_4H_9)_2NH$ und CS_2 in Alkohol, 50-51°.

$C_{17}H_{38}N_2S_2$	Ber.	C 61,02	H 11,44	N 8,37	S 19,18%
(334,64)	Gef.	„ 61,25	„ 11,44	„ 8,24	„ 19,01%

Eindampfen der wässrigen Phase gibt 6 g eines hochviskosen, gelben Öls, das nicht kristallisierte.

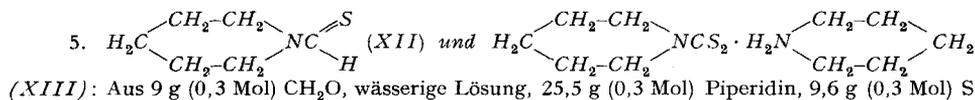


CH_2O , wässriger Lösung, 35,5 g (0,5 Mol) Pyrrolidin, 48 g (1,5 Mol) Schwefel, 35 ml H_2O und 100 ml $EtOH$ wie in 1. Nach 4 Std. Rückfluss wie in 1. aufgearbeitet. Aus dem Äther-Extrakt erhält man 9 g (15,4%) X, Sdp. 100-110°/1 Torr, Smp. 32-33° (Lit. [28]: Sdp. 157 bis 160°/16 Torr, Smp. 31,5-32,5°).

C_6H_9NS	Ber.	C 52,02	H 7,88	N 12,18	S 27,87%
(115,19)	Gef.	„ 51,65	„ 7,85	„ 11,98	„ 27,53%

Aus der wässrigen Phase gewinnt man 7 g (12,8%) des Salzes XI vom Smp. 156-158° und 20 g einer Schmiere.

$C_9H_{18}N_2S_2$	Ber.	C 49,51	H 8,31	N 12,83	S 29,35%
	Gef.	„ 49,29	„ 8,30	„ 12,71	„ 29,23%



und 15 ml EtOH. Die Mischung wird 11 Std. rückflussgekocht. Das pH nimmt von 9,6 auf 8,9 ab. Nach dem Abkühlen bilden sich 2 Schichten und ein Niederschlag (2,3 g Schwefel). Die obere Schicht gibt 5,4 g Öl, die sich bei der versuchten Destillation zersetzen. Die untere Schicht gibt bei der Destillation 6,9 g (17,9%) *XII* vom Sdp. 87–89°/0,07 Torr, $n_D^{20} = 1,5923$ (Lit. [6]: Sdp. 148–149°/11 Torr).

$C_6H_{11}NS$	Ber. C 55,76	H 8,58	N 10,84	S 24,81%
(129,24)	Gef. „ 56,28	„ 8,54	„ 10,59	„ 24,56%

XII bildet ein CH_3J -Addukt (in Benzol) vom Smp. 121–122,5° (Lit. [6]: Smp. 119–120°). Das 1H -NMR.-Spektrum bestätigt die Ammonium-Struktur.

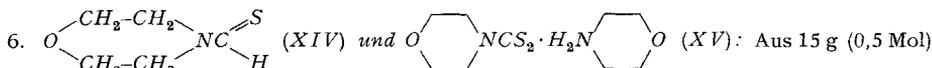
Das Salz *XIII* verbleibt im Kühler. Es wird mit EtOH herausgelöst und aus EtOH umkristallisiert. Man erhält 5 g (13,5%) *XIII*, Smp. 168–171° (Lit. [12]: Smp. 171°).

$C_{11}H_{22}N_2S_2$	Ber. C 53,61	H 9,00	N 11,37	S 26,02%
(246,43)	Gef. „ 53,36	„ 9,15	„ 11,07	„ 26,16%

Das Salz *XIII* liegt in Benzol dimer vor. Mol.-Gew. gefunden: 481 (osmometrisch in Benzol), ber. für Dimeres: 492,8.

In einem zweiten Ansatz wurden aus 16 g (0,5 Mol) S, 40,5 g (37-proz.) (0,5 Mol) CH_2O , 42,6 g (0,5 Mol) Piperidin und 25 ml EtOH nach 14 Std. Rückfluss (am Ende wurde H_2S -Entwicklung beobachtet) beim Konzentrieren 11 g (17,8%) Salz *XIII* erhalten. Aus dem Filtrat wurden 16 g (24,8%) *XII* erhalten, Sdp. 75–80°/0,01 Torr, das nach der 1H -NMR.-Analyse Spuren des entsprechenden Formamids enthält.

In einem dritten Ansatz wurde beim Rückflusskochen von S:Paraformaldehyd:Piperidin = 1,5:0,5:0,5 in 100 ml EtOH (ohne Wasser) nach 7 Std. ein Öl erhalten, das bei weiterem Rückflusskochen wieder in Lösung ging. Nach 15 Std. Rückfluss wurde überschüssiger Schwefel (20 g) abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand gab beim Waschen mit Alkohol 30 g (48,7%) *XIII*. Es wurde in diesem Fall kein Piperidinothioformamid isoliert.



CH_2O , wässrige Lösung, 43,5 g (0,5 Mol) Morpholin, 48 g (1,5 Mol) S und 100 ml EtOH. Das pH der Lösung ist etwa 7. Da nach 4 Std. Rückfluss noch keine Reaktion beobachtet wird, werden 60 ml Pyridin und 100 ml H_2O zugegeben (pH jetzt ~ 8). Nach 6 Std. Rückfluss wird überschüssiger S (30 g) abfiltriert, das Filtrat abgedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Beim Abkühlen der Ätherextrakte auf -20° kristallisieren 39 g (59,3%) *XIV*, Smp. 68 bis 70° (Lit. [7]: Smp. 67–68°), aus.

Der ätherunlösliche Rückstand gibt beim Umkristallisieren aus CH_3OH 7 g (11,2%) Salz *XV*, das beim Erhitzen sublimiert.

In einem zweiten Ansatz wurde das pH der Mischung durch Zugabe von 150 ml Wasser von 7 auf 8,5 erhöht, aber auch hier wurde nach 7 Std. Rückfluss noch keine Reaktion beobachtet. Deshalb wurde mit 6 ml Pyridin versetzt und nochmals 4 Std. zum Rückfluss erhitzt (am Ende wurde H_2S -Entwicklung beobachtet). Nach Abfiltrieren des Schwefels gab die Aufarbeitung wie vorher 42 g (63%) *XIV*, Smp. 69–71°.

7. CH_3NHCHS (*XVI*): Aus 15 g (0,5 Mol) CH_2O , 37-proz. H_2O -Lösung, 38,8 g (0,5 Mol) CH_3NH_2 , 40-proz. H_2O -Lösung, 48 g (1,5 Mol) S und 100 ml EtOH. Nach 2 Std. Rückfluss wird H_2S -Entwicklung beobachtet. Nach 3 Std. Rückfluss wird überschüssiger S abfiltriert, vom Filtrat der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Destillation der Ätherextrakte gibt 6,3 g (16,1%) *XVI*, Sdp. 125–128°/12 Torr, $n_D^{20} = 1,6088$. Das 1H -NMR.-Spektrum zeigte die Anwesenheit der *trans*- und *cis*-Form im Verhältnis 6,54:1 (Lit. [29]: Verhältnis *trans*:*cis* = 6,9 bis 7,9:1). IR. stimmt mit Literaturangaben [30] überein.

8. C_2H_5NHCHS (*XVII*): Aus 32,2 g 70-proz. H_2O -Lösung von $C_2H_5NH_2$ (0,5 Mol), 15 g (0,5 Mol) CH_2O , 37-proz. H_2O -Lösung, 48 g (1,5 Mol) S, 100 ml EtOH und 25 ml H_2O . Nach 3 Std. Rückfluss – es wird etwas H_2S -Entwicklung beobachtet – wird überschüssiger S abfiltriert (30 g), vom Filtrat der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Destillation der Ätherextrakte gibt 12 g (27%) *XVII*, Sdp. 75–80°/0,5 Torr, Isomerenverhältnis *trans*:*cis* = 4:1.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *L. Maier*, *Angew. Chem.* **77**, 549 (1965); *Angew. Chem.*, internat. Edit. **4**, 527 (1965); *Helv.* **50**, 1723 (1967).
- [2] *L. Maier*, *Helv.* **51**, 1608 (1968).
- [3] *H. Hellmann & G. Opitz*, α -Aminoalkylierung, Verlag Chemie, 1960, S. 23.
- [4] *L. Maier*, *Angew. Chem.* **81**, 154 (1969).
- [5] *F. H. McMillan & J. A. King*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 4143 (1948).
- [6] *R. Willstätter & Th. Wirth*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42**, 1908 (1909).
- [7] *W. Walter & G. Maerten*, *Liebigs Ann. Chem.* **669**, 66 (1963).
- [8] *A. Loewenstein, A. Melera, P. Rigny & W. Walter*, *J. physic. Chemistry* **68**, 1597 (1964).
- [9] *R. C. Neuman Jr., & J. B. Young*, *J. physic. Chemistry* **69**, 1777 (1965).
- [10] *J. V. Hutton & R. E. Richards*, *Mol. Physics* **3**, 253 (1960).
- [11] a) *G. Fraenkel & C. Franconi*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4478 (1960); b) *M. T. Rogers & J. C. Woodbrey*, *J. physic. Chemistry* **66**, 540 (1962); c) *F. Conti & W. von Philipsborn*, *Helv.* **50**, 603 (1967); d) *M. Rabinovitz & A. Pines*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 1585 (1969).
- [12] *E. E. Reid*, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, Vol. IV, Chemical Publ. Co., New York 1962.
- [13] *J. L. Richards, D. S. Tarbell & E. H. Hoffmeister*, *Tetrahedron* **24**, 6485 (1968).
- [14] *W. A. Pryor*, *Mechanism of Sulfur Reactions*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1962, S. 128.
- [15] *M. Carmack & M. A. Spielman* in «Organic Reactions» (edited by *R. Adams*), John Wiley & Sons, Inc., New York 1964, Vol. III, S. 83.
- [16] *R. Wegler, E. Kühle & W. Schäfer*, in *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie* (Herausgeber *W. Foerst*), Verlag Chemie 1961, Bd. III, S. 1.
- [17] *F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Sans & H. Triem*, *Angew. Chem.* **75**, 1050 (1963).
- [18] *F. Asinger & H. Offermanns*, *Angew. Chem.* **79**, 953 (1967).
- [19] *Y. Yukawa & Y. Kishi*, *J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **72**, 371 (1951); *Chem. Abstr.* **46**, 7061 b (1952).
- [20] *M. Carmack & D. F. De Tar*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2029 (1946).
- [21] *W. G. Dauben & J. B. Rogan*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4135 (1956).
- [22] *P. A. Barrett*, *J. chem. Soc.* 1957, 2056.
- [23] *K. Kindler*, *Liebigs Ann. Chem.* **431**, 187 (1923); *D. A. Peak & F. Stansfield*, *J. chem. Soc.* 1952, 4067.
- [24] *L. Cavaliere, D. B. Pattison & M. Carmack*, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1783 (1945).
- [25] *Varian Associates*, *NMR. Spectra Catalog*.
- [26] *K. A. Jensen & P. H. Nielsen*, *Acta chem. scand.* **20**, 597 (1966).
- [27] *J. Chatt, L. A. Duncanson & L. M. Venanzi*, *Suomen Kemistilehti B* **29**, 75 (1965).
- [28] *W. Walter & G. Maerten*, *Liebigs Ann. Chem.* **712**, 58 (1968).
- [29] *J. Sandström & B. Uppström*, *Acta chem. scand.* **21**, 2254 (1967).
- [30] *I. Suzuki*, *Bull. chem. Soc. Japan*, **35**, 1456 (1962).

144. L'action de l'ammoniac sur l'hydroxyde de cobalt(II) et la stabilité des complexes en milieu aqueux

par **A.O. Gübeli, J. Hébert, R. Taillon et P.A. Côté**

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Laval, Québec, Canada

(18 IV 70)

Summary. From the solubility of precipitated $\text{Co}(\text{OH})_2$ (s) determined radiometrically as a function of pH and ammonia content of the heterogeneous systems, the formation constants have been obtained for the following mononuclear hydroxo-, ammine- and mixed hydroxo-ammine-complexes: $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ and $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2$. The