

HOCHDRUCKVERSUCHE¹: UMSETZUNGEN VON KOHLENSTOFFDISULFID MIT AMINEN, AMIDEN UND OLEFINEN—V

J. PETERMANN und H. PLIENINGER

Aus dem organisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg

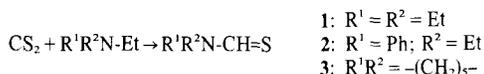
(Received in Germany 24 August 1974; Received in the UK for publication 31 October 1974)

Zusammenfassung—Geeignete tertiäre Amine werden mit CS₂ bei 100° und 10⁴ 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 CS₂ zu Dimethylthioformamid. Der Mechanismus wird mit ¹⁴C₂ und ¹⁴C-Dimethylformamid untersucht.

Abstract—Suitable tertiary amines react with CS₂, 100°C, 10⁴ 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 CS₂ giving dimethyl thioformamide. Mechanisms are discussed with help of ¹⁴C₂ and ¹⁴C-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 CS₂ und N,N-Diäthylanilin in 3% (0%) Ausbeute N - Phenyl - N - äthylthioformamid **2**, aus CS₂ und N-Äthylpiperidin in 5.5% (0%) Ausbeute 1-Thioformylpiperidin **3**.

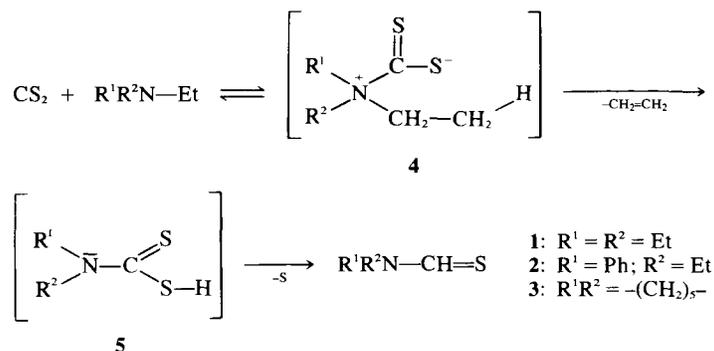


*In Klammern sind die Ausbeuten angegeben, die bei einem Parallelversuch in einem gewöhnlichen Autoklaven bei gleicher Reaktionszeit und-temperatur erhalten werden. Der Druck im Autoklav beträgt ca. 5 atm. Aufarbeitung wie bei den Hochdruckversuchen.

Zur Erklärung dieser Reaktion nehmen wir an, dass CS₂ und das tertiäre Amin zunächst ein Zwitterion **4** bilden, was durch den hohen Druck begünstigt werden sollte.² 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_{7a} und den endo-ständigen Protonen H_2 und H_3 .³

Aus Cyclohexen und CS_2 kann unter Hochdruckbedingungen analog der Reaktion von gespannten Olefinen⁷ 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 **1** 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.

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).

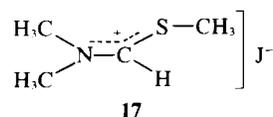


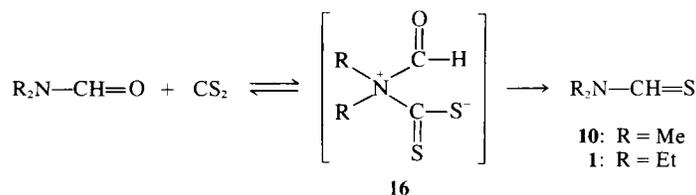
Tabelle 1. Radioaktive Ausbeuten bei der Hochdruck-Reaktion zwischen CS_2 und Dimethylformamid

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
DMF	10000	8

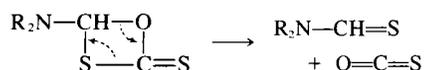
Dieses Ergebnis bedeutet, dass nur ein kleiner, aber sicher nachgewiesener Teil von **10** durch direkten Sauerstoff-Schwefel-Austausch entstanden ist. Beim überwiegenden Teil wurde das C-Atom des CS_2 in das Molekül eingebaut. Höherer Druck scheint diese Tendenz noch zu verstärken.

5. Umsetzung von Kohlenstoffdisulfid mit Dimethylformamid und Cyclohexen

Führt man die soeben beschriebene Reaktion zwischen CS_2 und Dimethylformamid in Gegenwart von Cyclohexen



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



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

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

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 CO-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 ¹⁴C-markiertem CS_2 sowie bei 10000 atm mit ¹⁴C-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 CS₂, Dimethylformamid und Cyclohexen

¹⁴ C-markierte Ausgangsverb. (Akt. = 100 %)	Druck atm	Aktivität der Endprodukte in % der Aktivität der Ausgangsverb.	
		10	11
CS ₂	8000	4	97
CS ₂	10000	11	99
DMF	10000	90	0,1

von **10** ohne Einbau des C-Atoms des CS₂, also durch Sauerstoff-Schwefel-Austausch entstanden. Allerdings verringert sich dieser Anteil etwas, wenn man den Druck von 8000 auf 10000 atm erhöht.

ERGEBNISSE DER MARKIERUNGSVERSUCHE-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 CS₂ (bei 8000 atm zu 14%/bei 10000 atm zu 8%);

Weg B: Einbau des C-Atoms von CS₂ über ein Zwitterion **16** (86%/92%).

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

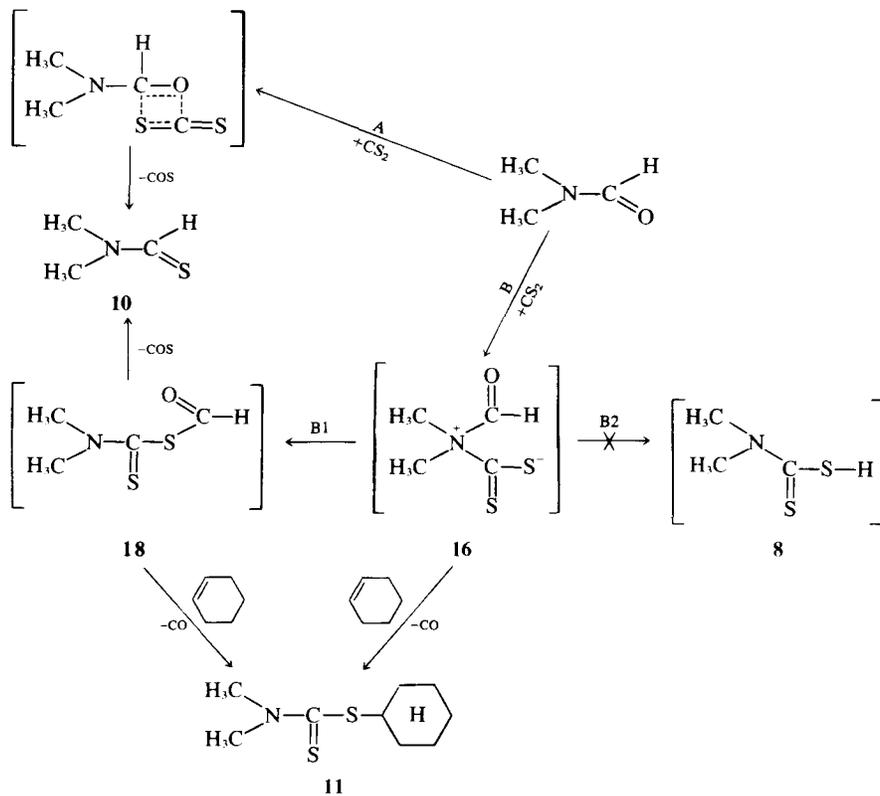
Zusatz von Cyclohexen begünstigt Weg A sehr stark, da eines der Zwischenprodukte von Weg B unter Bildung des Esters **11** abgefangen wird (**10** über Weg A: 96%/90%; **10** über Weg B: 4%/11%). Auch hier wird bei Erhöhung des Druckes der Weg B über das Zwitterion relativ günstiger.

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, CS₂ 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 dienten ein Rohr aus V2A-Stahl mit beweglichem, eingeschlifftem 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 ¹⁴C-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 dünnschichtchromatographischen Untersuchungen, auf die sich die angegebenen R_f -Werte beziehen, wurde Aluminiumoxid GF₂₅₄ 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 CS₂. Druck: 8000 atm. Nach dem Erkalten werden CS₂ und Triäthylamin am Rotationsverdampfer abgezogen und der dunkelbraune zähe Rückstand *i. Vak.* destilliert. $K_{p_{0,02}} 54^\circ$. Ausb. 2.84 g (49% d. Th.). NMR^a (Benzol): δ 0.55 (t, 3 H, "trans-S"-CH₃); 0.90 (t, 3 H, "cis-S"-CH₃); 2.60 (q, 2 H, "trans-S"-CH₂); 3.50 (q, 2 H, "cis-S"-CH₂); 9.00 ppm (s, 1 H, Thioformyl-H). Die Umsetzung von 1 mit CH₃J liefert farblose Nadeln vom Fp. 111° (lit.⁵: 111°).

N-Phenyl-*N*-äthylthioformamid 2. Eingesetzt: 12 g (80 mMol) *N,N*-Diäthylanilin in 40 ml CS₂. Druck: 8000 atm. Das CS₂ wird *i. Vak.* abgedampft, der Rückstand mit Äther versetzt und die Ätherlösung je dreimal abwechselnd mit 2n HCl und H₂O, dann mit NaHCO₃-Lösung und wieder mit H₂O 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⁻¹ (\searrow N-C=S), 1130 (\searrow C=S), 761 und 693 cm⁻¹ (monosubst. Arom.). HMS: C₉H₁₁NS (*m/e* Ber: 165.0612; Gef: 165.0613). NMR (CCl₄): δ 1.28 (t, 3 H, CH₃); 4.35 (q, 2 H, CH₂); 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 CS₂. 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^a (CS₂): δ 1.70 (m, 6 H, H₃H₄H₅); 3.58 (m, 2 H, "trans-S"- α -CH₂); 3.90 (m, 2 H, "cis-S"- α -CH₂); 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 CS₂. Druck: 7000 atm. Nach dem Abdampfen des CS₂ wird der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Der Rückstand der Ätherextraktion wird mit H₂O und CS₂ im Scheidetrichter geschüttelt. Die wässrige Phase wird verworfen, die CS₂-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, $K_{p_{13}} 97-98^\circ$. NMR^a (CCl₄): δ 3.27 (s, 3 H, "cis-S"-CH₃); 3.39 (s, 3 H, "trans-S"-CH₃); 9.12 ppm (s, 1 H, Thioformyl-H). Die Umsetzung von CH₃J mit 10 liefert 17, farblose Nadeln vom Fp. 123° (lit.⁵: 122–123°).

N,N-Diäthylthioformamid 1 und Schwefel. Eingesetzt: 3.2 g (14.5 mMol) 7 in 50 ml CS₂. 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 CS₂ unter Hochdruck

N,N-Dimethyldithiocarbaminsäurecyclohexylester 11. Eingesetzt: 0.5 g (3 mMol) 6 und 10 g (120 mMol) Cyclohexen in 45 ml CS₂. Druck: 8000 atm. Nach dem Abziehen des CS₂ 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, unlösl. in H₂O. IR: 1490 und 1371 (\searrow N-C=S); 1140 cm⁻¹ (\searrow C=S). C₈H₁₇NS₂ (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 (CCl₄): δ 1.1–2.4 (m, 10 H, Cyclohexyl-CH₂); 3.5–4.1 (m, 1 H, CH-S-); 3.39 ppm (s, 6 H, CH₃).

N,N-Diäthylthiocarbaminsäurecyclohexylester 12, *cis*- und *trans*-Cyclohexan-1,2-diyldithiocarbonat 13 und 14, *N,N*-Diäthylthioformamid 1. Eingesetzt: 1.5 g (7 mMol) 7 und 10 g (120 mMol) Cyclohexen in 45 ml reinem CS₂. 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, $K_{p_{2-3}} 139-144^\circ$. Ausb. 1.27 g (37.5%) 12, farbl. Öl. IR: 1480, 1410 (\searrow N-C=S); 1137 cm⁻¹ (\searrow C=S). C₁₁H₂₁NS₂ (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 (CCl₄): δ 1.25 (t, 6 H, CH₃); 1.1–2.3 (m, 10 H, Cyclohexyl-CH₂); 3.85 ppm (m, 5 H, CH₂-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.⁶: 169°. 4. ($R_f = 0.30$): wenige mg gelbe Nadeln, Fp. 95°, durch IR-Vergleich als 13 identifiziert (s. u.). 5. ($R_f = \text{ca. } 0.1$): 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*-Toluolsulfonchlorid 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, $K_{p_{0-1}} 120^\circ$.

Addition von *N,N*-Dialkyldithiocarbammoniumsalzen an Olefine

Das *N,N*-Dialkyldithiocarbammoniumsalz (oder das entsprechende sek. Amin) und CS₂ im Molverhältnis 2:1) und das Olefin werden in abs. Toluol am Rückfluss gekocht.

Aufarbeitung: (A) Das Toluol wird abdestilliert und der Rückstand mit H₂O/Äther im Scheidetrichter mehrmals ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird verworfen. Die Ätherphase wird mit wasserfreiem Na₂SO₄ 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 Al₂O₃ 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 Abdstillieren des Toluols wird der Rückstand mit H₂O aufgenommen und im Scheidetrichter zuerst mit Äther, dann mit Methylchlorid geschüttelt. Die wässrige Phase wird verworfen, die organischen Phasen, jede für sich, mit Na₂SO₄ getrocknet, egedampft 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 CS₂. 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_f =

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

Olefin (mMol)	Salz (mMol)	Toluol ml	Rkt.- Zeit Std.	Auf- arb. des Endprodukts	Strukturformel	Summenformel (Molgewicht)	% Ausb.	Physik. Eigensch.	Analyse obere Zahl: ber. untere Zahl: gef.	NMR (in CS ₂) δ -Werte (ppm)
 (20)	7 (40)	50	10	A		C ₁₂ H ₂₁ NS ₂ (243.44)	80	gelbl. Öl Kp. 0,2 130°	C 59.21 H 8.70 59.26 8.98 N 5.75 S 26.34 5.76 26.59	1.1-1.3 (m, t, 7 Hz, 10 H, H ₅ H ₆ , CH ₂); 1.4-1.8 (m, 4 H, H ₃ H ₄); 2.1-2.4 (m, 2 H, H ₁ H ₂); 3.4-4.0 (m, 5 H, H ₂ , N-CH ₂).
 (35)	6 (18)	200	5	B1		C ₁₀ H ₁₅ NS ₂ (213.37)	66	farbl. Krist. R _f =0.7 Fp. 53° (Ligroin)	C 56.28 H 7.09 56.21 7.19 N 6.57 S 30.06 6.55 29.81	1.4-1.8 (m, 4 H, H ₃ H ₄); 2.7-3.1 (m, 2 H, H ₁ H ₂); 3.3-3.6 (m, s, 7 H, H ₂ , CH ₂); 6.10 (t, 2 Hz, 2 H, H ₅ H ₆).
 (55)	7 (13)	200	6	B3		C ₁₂ H ₁₉ NS ₂ (241.42)	85	farbl. Öl R _f =0.8 Kp. 0,4 152°	C 59.70 H 7.93 59.99 7.95 N 5.80 S 26.57 5.85 26.77	1.16 (t, 7 Hz, 6 H, CH ₂); 1.3-1.7 (m, 4 H, H ₃ H ₄); 2.7-3.0 (m, 2 H, H ₁ H ₂); 3.3-4.0 (m, 5 H, H ₂ , N-CH ₂); 6.00 (t, 2 Hz, 2 H, H ₅ H ₆).
 (33)	6 (72)	250	20	C		C ₁₃ H ₂₂ N ₂ S ₄ (334.59)	28	farbl. schiefe Prismen Fp. 140° (Äther)	C 46.67 H 6.63 46.93 6.67 N 8.37 S 38.33 8.22 38.04	1.3-2.2 (m, 6 H, H ₃ H ₄ , H ₅); 2.30 (brm, 1 H, H ₁); 2.50 (m, 1 H, H ₂); 3.35 (s, 12 H, CH ₂); 3.5-3.9 (m, 2 H, H ₂ H ₆).
						C ₁₃ H ₂₂ N ₂ S ₄ (334.59)	60	farbl. rechteck. Blättchen Fp. 220° (Aceton) unlös. in Äther	C 46.67 H 6.63 46.77 6.78 N 8.37 S 38.33 8.34 38.12	1.3-2.3 (m, 6 H, H ₃ H ₄ , H ₅); 2.45 (m, 2 H, H ₁ H ₂); 3.35 (s, 12 H, CH ₂); 3.3-3.8 (m, 2 H, H ₂ H ₅).
 (5.5)	7 (13.5)	50	20	B2		C ₁₇ H ₃₀ N ₂ S ₄ (390.70)	61	farbl. Krist. Fp. 93° (Ligroin) R _f =0.7	C 52.27 H 7.74 52.43 7.99 N 7.16 S 32.83 7.01 32.82	1.21 (t, 7 Hz, 12 H, CH ₂); 1.3-2.2 (m, 8 H, H ₃ H ₄ , H ₅); 2.45 (m, 2 H, H ₁ H ₂); 3.4-3.9 (m, 10 H, H ₂ H ₅ , N-CH ₂).
						C ₁₇ H ₃₀ N ₂ S ₄ (390.70)	31	farbl. Krist. Fp. 108° (Ligroin) R _f =0.6	C 52.27 H 7.74 52.39 7.84 N 7.16 S 32.83 6.85 32.61	1.22 (t, 7 Hz, 12 H, CH ₂); 1.4-2.2 (m, 6 H, H ₃ H ₄ , H ₅); 2.32 (brm, 1 H, H ₁); 2.52 (m, 1 H, H ₂); 3.4-3.9 (m, 10 H, H ₂ H ₆ , N-CH ₂).
 (7)	6 (8.5)	50	10	A		C ₈ H ₁₅ NS ₂ (205.35)	41	farbl. Blättchen Fp. 55° (Ligroin)	C 46.86 H 7.24 47.14 7.41 N 6.83 S 31.27 6.60 31.46	1.5-2.0 (m, 6 H, H ₃ H ₄ , H ₅); 3.35 (s, 6 H, CH ₂); 3.65 (m, 2 H, H ₆); 5.80 (m, 1 H, H ₂).
 (66)	7 (135)	100	10	A		C ₁₀ H ₁₉ NS ₂ (233.40)	35	farbl. Krist. Fp. 44° (Ligroin)	C 51.26 H 8.21 51.49 8.34 N 6.00 S 27.47 6.14 27.18	1.25 (t, 7 Hz, 6 H, CH ₂); 1.5-2.0 (m, 6 H, H ₃ H ₄ , H ₅); 3.5-4.0 (m, 6 H, H ₆ , N-CH ₂); 5.86 (t, 5 Hz, 1 H, H ₂).
 (57)	6 (72)	250	4	A		C ₇ H ₁₃ NOS ₂ (191.32)	46	farbl. Nadeln Fp. 42° (Ligroin)	C 44.00 H 6.81 44.25 7.04 N 7.34 S 33.56 7.12 33.44	1.7-2.6 (m, 4 H, H ₃ H ₄); 3.34 (s, 6 H, CH ₂); 3.81 (t, 6 Hz, 2 H, H ₅); 6.05 (dd, 6 Hz, 4 Hz, 1 H, H ₂).
 (57)	7 (92)	250	6	A		C ₉ H ₁₇ NOS ₂ (219.37)	51	farbl. rechteck. Plättchen Fp. 35° (Ligroin)	C 49.28 H 7.01 49.42 7.95 N 6.38 S 29.23 6.22 29.24	1.12 (t, 7 Hz, 6 H, CH ₂); 1.6-2.3 (m, 4 H, H ₃ H ₄); 3.-4.1 (m, 6 H, H ₅ , N-CH ₂); 6.05 (dd, 6 Hz, 4 Hz, 1 H, H ₂).

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.).⁶ 2. ($R_f = 0-15$): bräunliche Flüssigkeit, die destilliert wird. Ausb. 2-14 g (43-5%) **1**.

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.

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-Vergleich⁶ als **14** identifiziert. Ausb. 30 mg (0-25%). 3. ($R_f = 0-45$): gelbe Kristalle. Fp. 98° (subl.), Lit.⁷: 99–99-5°. Ausb. 80 mg (0-65%) **13**.

Norbornan-2-exo,3-exo-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} ($\text{C}=\text{S}$). NMR (CCl_4): δ 1-25–1-80 (m, 5 H, $H_{5,6,7,8}$); 2-3–2-5 (m, 3 H, $H_{1,4,7,8}$); 4-40 ppm (d, $J = 2\text{ Hz}$, 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

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.⁸ 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*-Phenylen-bis-(5-phenyloxazol) in 1 l Lösung), die Aktivität des CH_3J -Salzes **17** in Bray-Lösung.⁹

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

Reaktion bei	Spezifische Radioaktivität gemessen in	Ausgangs- verbindung CS_2	Reaktions- produkt	
			10	17
8000 atm	Zerf./mMol min	6.77×10^4	7.55×10^4	7.25×10^4
	$\mu\text{C/mMol}$	3.99×10^{-2}	3.44×10^{-2}	3.30×10^{-2}
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	86.2	82.7
10 ⁴ atm	Zerf./mMol min	1.02×10^6	9.35×10^5	9.08×10^5
	$\mu\text{C/mMol}$	4.62×10^{-1}	4.26×10^{-1}	4.14×10^{-1}
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	92.0	89.4
		Ausgangs- verbindung DMF		
10 ⁴ atm	Zerf./mMol min	1.16×10^5	8.92×10^3	8.68×10^3
	$\mu\text{C/mMol}$	5.27×10^{-2}	4.06×10^{-3}	3.94×10^{-3}
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	7.7	7.5

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

	Spezifische Radioaktivität gemessen in	Ausgangs- verbindung	Reaktions- produkt		Reaktions- produkt
		CS ₂	10	17	11
Reaktion bei 8000 atm	Zerf./mMol min	1.83×10^6	6.91×10^4	7.10×10^4	1.77×10^6
	$\mu\text{C/mMol}$	8.33×10^{-1}	3.14×10^{-2}	3.22×10^{-2}	8.06×10^{-1}
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	3.8	3.9	96.8
Reaktion bei 10 ⁴ atm	Zerf./mMol min	1.83×10^5	1.96×10^4	1.91×10^4	1.81×10^5
	$\mu\text{C/mMol}$	8.30×10^{-2}	8.92×10^{-3}	8.66×10^{-3}	8.25×10^{-2}
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	10.7	10.4	99.3
		Ausgangs- verbindung DMF			
Reaktion bei 10 ⁴ atm	Zerf./mMol min	1.16×10^5	1.04×10^5	1.02×10^5	1.62×10^2
	$\mu\text{C/mMol}$	5.27×10^{-2}	4.73×10^{-2}	4.69×10^{-2}	7.36×10^{-5}
	% der Akt. der Ausgangsverb.	(100 %)	89.7	88.0	0.14

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 ¹⁴C-Versuchen danken wir Herrn Prof. A. Krebs.

LITERATUR

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