

## EUGEN MÜLLER und ECKART W. SCHMIDT

Photo-Sulfenchlorierung, II<sup>1)</sup>**Weitere Untersuchungen zur Photo-Sulfenchlorierung gesättigter cycloaliphatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 27. März 1964)

Am Beispiel des Cyclohexans wird über die besten Reaktionsbedingungen sowie über den Mechanismus der Photo-Sulfenchlorierung berichtet. Das Abstraktionsverhältnis von Wasserstoff in CH<sub>3</sub>- bzw. CH<sub>2</sub>-Gruppen der n-Alkane entspricht dem bei der Photo-Chlorierung und -Cyanierung. Die Ergebnisse der Photo-Sulfenchlorierung des Cyclohexylchlorids und einige weitere Reaktionen des Cyclohexan-sulfensäurechlorids werden mitgeteilt.

Cycloalkane reagieren mit Schwefeldichlorid unter Belichtung nach der Gleichung



zu Cycloalkan-sulfensäurechloriden<sup>1)</sup>. Um festzustellen, wann die Belichtung zur Erzielung einer optimalen Sulfensäurechlorid-Ausbeute im diskontinuierlichen Verfahren abgebrochen werden muß, wird der Ablauf der Reaktion quantitativ verfolgt. Das Mischungsverhältnis von Schwefeldichlorid und Kohlenwasserstoff sowie die eingestrahlte Wellenlänge sind von wesentlichem Einfluß auf die Ausbeute und die Art der erhaltenen Reaktionsprodukte. Weitere Untersuchungen dienen der Aufklärung des Reaktionsmechanismus sowie der Bestimmung des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeit von primären und sekundären H-Atomen in den betreffenden Alkanen und der Auffindung neuer Reaktionen der Cycloalkan-sulfensäurechloride.

## A. OPTIMALE BELICHTUNGSZEIT

Eine stöchiometrische Umsetzung nach Gl. (1) ist, wie schon früher<sup>1)</sup> erörtert, nicht zu erzielen. Unterbricht man die am Beispiel Cyclohexan/Schwefeldichlorid unter konstanten Bedingungen durchgeführten Belichtungsversuche nach verschiedenen Zeiten, so findet man den in Abbild. 1 dargestellten zeitlichen Reaktionsablauf<sup>\*)</sup>.

Infolge der Weiterreaktion zum Disulfid<sup>2)</sup> stellt sich nach einer bestimmten Zeit im Belichtungsraum eine stationäre Sulfensäurechlorid-Konzentration ein. Zur Erzielung von optimalen, auf die *eingesetzten* Reaktionspartner bezogenen Ausbeuten wird die Belichtung spätestens zu diesem Zeitpunkt (Umkehr der RSCI-Kurve) abgebrochen. Die auf die *umgesetzten* Reaktionspartner bezogenen Ausbeuten (Abbild. 2) durch-

\*) Das entstandene Cyclohexan-sulfensäurechlorid wird als Cyclohexylrhodanid bestimmt (vgl. I. Mitteil., I. c.<sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: EUGEN MÜLLER und E. W. SCHMIDT, Chem. Ber. **96**, 3050 [1963].

<sup>2)</sup> E. GUTSCHIK und V. PREY, Mh. Chem. **92**, 827 [1961].

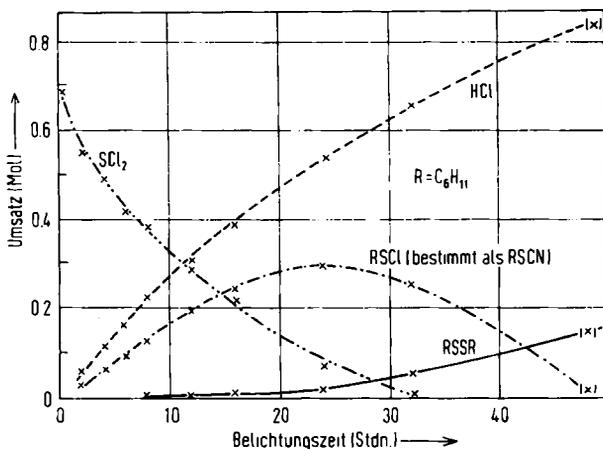


Abbildung 1. Zeitlicher Verlauf der ——— RSCl-, - · - · - SCl<sub>2</sub>- und ——— RSSR-Konzentration im Reaktionsgemisch sowie entstandene HCl-Menge - - - -

laufen das Maximum schon zu einem früheren Zeitpunkt, was insofern verständlich ist, als von der ersten Abweichung der RSCl-Kurve vom anfangs linear verlaufenden Anstieg an (bei ca. 15 Stdn. Belichtungszeit, Abbild. 1) allmählich immer mehr RSCl unter Disulfidbildung verbraucht wird \*).

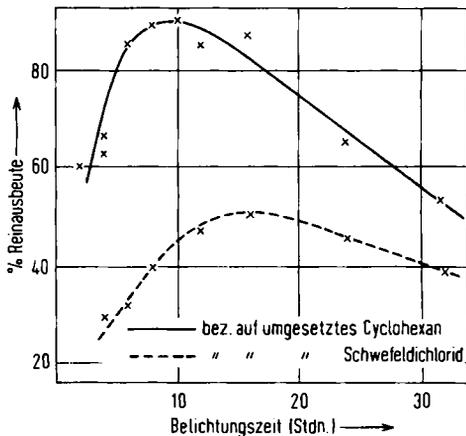
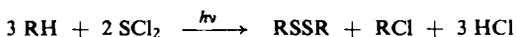


Abbildung 2. Abhängigkeit der Reinausbeute von der Belichtungszeit; ——— bez. auf umgesetztes Cyclohexan, - - - - bez. auf umgesetztes Schwefeldichlorid

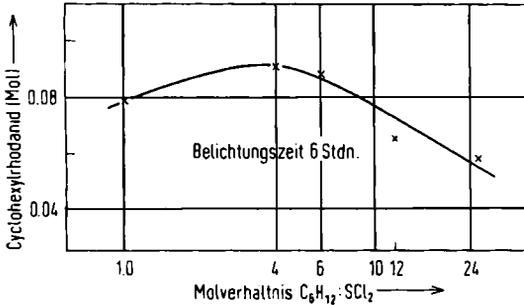
Die auf das umgesetzte Schwefeldichlorid bezogenen Ausbeuten sind infolge der zahlreichen Nebenreaktionen dieser Verbindung niedriger als die auf den umgesetzten Kohlenwasserstoff bezogenen.

\*) Auf die Schwierigkeiten, den entstandenen Chlorwasserstoff zum umgesetzten Schwefeldichlorid in Beziehung zu setzen, wurde schon früher hingewiesen<sup>1)</sup>. Nach 24stdg. Belichtungszeit beträgt dies Verhältnis 0.9, nach 48 Stdn. 1.4, bei sehr langen Belichtungszeiten nähert es sich langsam dem ber. Wert 1.5, entsprechend der dann vorherrschenden Reaktion:



## B. OPTIMALES MISCHUNGSVERHÄLTNISSCHWEFELDICHLORID ZU CYCLOHEXAN

Hält man alle anderen Reaktionsbedingungen konstant und variiert nur das Mischungsverhältnis von Schwefeldichlorid zu Cyclohexan, so kann auch hier ein deutliches Ausbeutemaximum festgestellt werden (Abbild. 3).



Abbild. 3. Abhängigkeit des Umsatzes vom Mischungsverhältnis Cyclohexan: Schwefeldichlorid (Abszisse logarithmisch aufgetragen)

Bei einer Belichtungszeit von 6 Stdn. (S 81-Lampe mit Glaskühler, vgl. Versuchsteil) und einem SCl<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-Molverhältnis von 1:4 erhält man die besten Ergebnisse. Infolge des Mitverbrauchs an entstehendem RSCl ist bei niedrigen Schwefeldichlorid-Konzentrationen die Ausbeute entsprechend geringer, abgesehen von dem Nachteil, daß bei niedrigen SCl<sub>2</sub>-Konzentrationen starke Crackbeläge auf der Lampe auftreten<sup>\*)</sup>. Bei hohen Schwefeldichlorid-Konzentrationen werden dagegen infolge der auftretenden hohen ClS<sup>•</sup>-Radikalkonzentration mehr Dichlorisulfan (durch Rekombination der ClS<sup>•</sup>-Radikale) und mehr unerwünschte Chlorierungsprodukte (Cyclohexylchlorid und  $\alpha$ -Chlor-cyclohexan-sulfensäurechlorid) gebildet; die Ausbeutekurve fällt daher in Richtung höherer SCl<sub>2</sub>-Konzentrationen wieder ab.

## C. WEITERE UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER PHOTO-SULFENCHLORIERUNG

Zur Prüfung des früher vorgeschlagenen radikalischen Mechanismus wurde der Einfluß von Inhibitoren und Radikalbildnern auf die Photo-Sulfenchlorierung untersucht. Belichtet man Cyclohexan und Schwefeldichlorid unter Stickstoffmonoxydzusatz, so geht der Umsatz unter Bildung von stickstoffhaltigen Reaktionsprodukten auf weniger als die Hälfte zurück (Tab. 1).

Tab. 1. NO-Effekt bei der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan

Gas	Mol.-Verhältnis SCl <sub>2</sub> :C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Belichtungs-Zeit (Stdn.)	Temperatur	Umsatz (Mol)	Umsatz-Geschw. (Mol/Stde.)	Relative Umsatz-Geschw.
N <sub>2</sub>	1:12	6	0°	0.108	0.108	1.00
NO	1:12	6	0°	0.048	0.008	0.46

Zusätze von Chlor bewirken zwar eine Steigerung des Gesamtumsatzes der Reaktion (gemessen am Cyclohexanverbrauch); diese geht aber auf das Konto chlorierter Produkte, und die Reinausbeute an Cyclohexan-sulfensäurechlorid ist geringer als

<sup>\*)</sup> Die Crackbeläge sind im wesentlichen elementarer Schwefel, sie werden von SCl<sub>2</sub> gelöst.

ohne Chlorzusatz. Chlorradikale nehmen also an der Reaktionskette teil und zünden zusätzliche Reaktionsketten.

Sauerstoff hat keinen ausgeprägten Einfluß auf die Photo-Sulfenchlorierung.

Eine vorläufige aktinometrische Ermittlung der Quantenausbeute liefert Werte, die nur wenig über 1 liegen. Die im Vergleich zur Photo-Chlorierung und -Cyanierung<sup>3)</sup> sehr geringe Quantenausbeute deutet auf eine Reaktionskette hin, die bald durch eine der zahlreichen möglichen Nebenreaktionen abgebrochen wird.

Die relativen Reaktivitäten von Cyclopentan/Cyclohexan und Cyclooctan/Cyclohexan lassen bei der kompetitiven Photo-Sulfenchlorierung ebenso wie bei der Photo-Cyanierung<sup>3)</sup> keine Unterschiede erkennen.

#### D. ANDERE PHOTO-SULFENCHLORIERUNGSVERSUCHE

##### 1. Abstraktionsverhältnis von Wasserstoff an primären und sekundären C-Atomen in n-Alkanen

Nimmt man an, daß die Photo-Sulfenchlorierung nach einem Radikalmechanismus abläuft, so sollten sich in Analogie zur Photo-Chlorierung<sup>4)</sup> und -Cyanierung<sup>3)</sup> die Reaktionsgeschwindigkeiten der H-Atome in Kohlenwasserstoffen wie

$$\text{prim. : sek. : tert.} = 1 : 3.25 : 4.43$$

verhalten. Die gefundene Isomerenverteilung von n-Alkanen stimmt innerhalb der Fehlergrenze der Methode mit den Werten der Photo-Chlorierung und -Cyanierung überein (s. Tab. 2) und spricht zumindest nicht gegen den angenommenen Radikalmechanismus der Photo-Sulfenchlorierung.

Tab. 2. Theoretisch zu erwartende und gefundene Isomerenverteilung bei der Photo-Sulfenchlorierung von n-Alkanen

Kohlenwasserstoff	Atomverhältnis prim. H/ sek. H	x-Alkan-sulfensäurechlorid (als Alkylrhodanid bestimmt) (%)				Abstraktions- verhältnis prim. H/sek. H
		x = 1	2	3	4	
Pentan theor. gef. *)	6/6	23.5 27	51.1	25.4 73 **)	—	1:3.2 1:2.7
Hexan theor. gef. *)	6/8	18.8 20	40.6	40.6 80 **)	—	1:3.2 1:3.0
Heptan theor. gef.	6/10	15.5 15	33.8	33.8 85 **)	16.9	1:3.2 1:3.2

\*) Die experimentellen Werte sind nur auf  $\pm 20\%$  genau.

\*\*\*) Die sek. Isomeren wurden gaschromatographisch nicht vollständig getrennt, sondern zusammen ausgewertet.

##### 2. Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexylchlorid

Cyclohexylchlorid, das sowohl bei der Photo-Chlorierung wie der Photo-Oximierung<sup>5)</sup> weiter substituiert wird, reagiert auch bei der Photo-Sulfenchlorierung. Die zu erwartenden Stellungsisomeren sollten im Verhältnis *o:m:p* wie 2:2:1 auftreten. Das

3) H. HUBER, Dissertat. Univ. Tübingen 1962.

4) H. B. HASS und Mitarbb., Ind. Engng. Chem. 27, 1192 [1935]; 28, 333 [1936].

5) Unveröffentlichte Beobachtung von M. SALAMON im Tübingen Institut.

Gaschromatogramm der nach der Umsetzung mit Kaliumcyanid erhaltenen isomeren Rhodanide zeigt drei Peaks, von denen einer dem *o*-Derivat zugeordnet werden konnte; versuchsweise wurden die beiden anderen Peaks den *m*- bzw. *p*-Stellungen zugeordnet. Die Flächenverhältnisse *o*:(*m*:*p*) wie 1.9:(2:0.8) stimmen annähernd mit dem erwarteten Wert überein.

#### E. UMSETZUNGEN MIT CYCLOHEXAN-SULFENSÄURECHLORID

Analog der Herstellung neuer Sulfensäureamide<sup>1)</sup> wurde das Cyclohexan-sulfensäure-äthylenimid hergestellt. Zur Bindung des entstehenden Chlorwasserstoffs muß der Reaktion Triäthylamin im Überschuß zugesetzt werden.

Die Addition von Cyclohexan-sulfensäurechlorid an Cyclohexen liefert Cyclohexyl-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfid.

Bei der Umsetzung von Cyclohexan-sulfensäurechlorid mit Lithium-2.4.6-tri-tert.-butyl-phenolat unter Stickstoff entsteht nicht der erwartete Sulfensäureester I, sondern der Thiochinoläther II. Wie die intermediär auftretende Blaufärbung zeigt, oxydiert das Sulfensäurechlorid das Phenolat zunächst zum Aroxyl, das den Cyclohexylmercaptorest dann in der 4-Stellung aufnimmt. Die erhaltene Substanz ist nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit dem aus „blauem Aroxyl“ und Cyclohexylmercaptan zu gewinnenden Thiochinoläther II. Umgekehrt kann man bei Belichtung einer 3-proz. Lösung von II in Cyclohexan unter Stickstoff mit einer S 81-Lampe nach kurzer Zeit wieder das „blaue Aroxyl“ durch dessen Farbe und ESR-Spektrum nachweisen.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rhein, und der QUARZ-LAMPEN GESELLSCHAFT MBH, Hanau, danken wir für die Unterstützung der Arbeiten.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Versuchsreihe A (Optimale Belichtungszeit):* Jeweils 70 g (0.68 Mol) frisch dest.  $SCl_2$  und 338 g (4.08 Mol) Cyclohexan (Molverhältnis 1 : 6) werden bei  $-1^\circ$  in der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Apparatur für diskontinuierliche Arbeitsweise verschieden lange mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe vom Typ S 81 (Quarzlampen Ges. Hanau) belichtet. Nach Ende der Belichtungszeit wird noch 2 Stdn. mit  $N_2$  gespült, um den größten Teil des  $HCl$  in die Absorptionsvorlage zu treiben. Überschüss.  $SCl_2$  und  $C_6H_{12}$  werden aus einem Bad von max.  $20^\circ$  i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird sofort auf Trockeneistemp. abgekühlt, gewogen, in Petroläther aufgenommen und mit  $KCN$  in Äthanol umgesetzt. Bei Versuchen mit längeren Belichtungszeiten wird der Rückstand nach Abdestillieren des Cyclohexylrhodanids \*) (Sdp.<sub>0.1</sub>  $58^\circ$ ) einige Stdn. mit Natriumsulfit-Lösung gekocht, getrocknet und i. Hochvak. destilliert, wobei Dicyclohexyldisulfid \*) vom Sdp.<sub>0.01</sub>  $131^\circ$  übergeht. Die Ergebnisse sind in Abbild. 1 graphisch dargestellt.

\*) Identifizierung vgl. l. c. 1).

*Versuchsreihe B (Optimales Mischungsverhältnis):* Je 450 ccm einer Mischung von frisch dest.  $SCl_2$  und Cyclohexan in wechselndem Molverhältnis werden bei konstanter Temp. jeweils 6 Stdn. mit einer S 81-Lampe mit Glaskühler belichtet und wie üblich aufgearbeitet. Vgl. Abbild. 3.

*Versuchsreihe C (Wirksamer Spektralbereich):* 196 g frisch dest.  $SCl_2$  und 960 g Cyclohexan (Molverhältnis 1:6) werden unter konstanten Bedingungen in der bereits beschriebenen<sup>1)</sup> Belichtungsapparatur je 12 Stdn. mit verschiedenen Leuchtstofflampen belichtet:

Lampe	Emission		HCl (g)	$C_6H_{11}SCN$ (g)	Reinausb. (%)	
	von bis (nm)	Max. (nm)			bez. auf umgesetzt. $SCl_2$	bez. auf umgesetzt. $C_6H_{12}$
Philips						
TL 40/05	300—500	365	20.1	54.6	43	68
TL 40/08	300—420	352	18.7	47.6	47	71
TL 40/18	300—600	428	14.5	38.3	38	54
TL 40/17	460—640	524	3.6	10.1	15 *)	40 *)
TL 40/15	580—720	655	1.1	3.3	— *)	— *)

*NO-inhibierte Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan:* 35 g frisch dest.  $SCl_2$  und 352 g Cyclohexan (Molverhältnis 1:12) werden unter  $N_2$  in die Belichtungsapparatur eingefüllt. Es wird 10 Min. mit  $N_2$  gespült und unter Durchleiten von 3 l/Stde. Stickstoffmonoxyd 6 Stdn. mit einer S 81-Lampe (Glaskühler) belichtet. Nach 3 Stdn. bildet sich auf dem Lampenkühler ein Crackbelag und das Gemisch trübt sich, was bei Versuchen mit  $N_2$  statt NO nicht beobachtet wird. Der Crackbelag ist in Methanol leicht löslich. Nach Abdestillieren des überschüss.  $SCl_2$  und Cyclohexans ist das Reaktionsprodukt braun statt gelb gefärbt und enthält Stickstoff. Vgl. Tab. 1.

*$Cl_2$ -induzierte Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan:* 93 g frisch dest.  $SCl_2$  und 302 g Cyclohexan (Molverhältnis 1:4) werden 6 Stdn. bei  $0^\circ$  mit einer S 81-Lampe (Glaskühler) belichtet, während man dem zum Rühren des Reaktionsgemisches verwendeten  $N_2$  0.8 l/Stde. Chlor beimischt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie üblich.

*Kompetitive Photo-Sulfenchlorierung:* 159 g Cyclopentan bzw. 159 g Cyclooctan und je 159 g Cyclohexan werden mit 66 g  $SCl_2$  8 Stdn. bei  $0^\circ$  mit einer S 81-Lampe (Glaskühler) belichtet. Nach der üblichen Aufarbeitung durch Umsetzung mit KCN erhält man ein Rhodanid-Gemisch, das gaschromatographisch durch Ausmessen des Peakflächenverhältnisses und Vergleich mit eingewogenen Testgemischen aus reinen Substanzen (Eichkurve) analysiert wird.

	Rhodanid- gemisch (g)	Flächen-% $C_6H_{11}SCN$	Mol-% $C_6H_{11}SCN$	$r_{C_x:C_6}$
$C_5H_{10}/C_6H_{12}$	8.3	54	53	$0.9 \pm 0.1$
$C_8H_{16}/C_6H_{12}$	7.9	56	51	$1.0 \pm 0.1$

*Photo-Sulfenchlorierung von n-Alkanen:* Die Kohlenwasserstoffe (*n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan) werden mit  $SCl_2$  im Molverhältnis 6:1 gemischt und 6 Stdn. bei  $0^\circ$  mit einer S 81-Lampe (Glaskühler) belichtet. Das nach Umsetzung mit KCN erhaltene Gemisch der isomeren Rhodanide muß möglichst vollständig i. Vak. destilliert werden, damit sich das Isomerenverhältnis durch Fraktionierung nicht ändert.

\*) Wegen des geringen Umsatzes läßt sich die Ausb. in diesen Fällen nicht exakt bestimmen.

Alkan	RH (g)	SCl <sub>2</sub> (g)	RSCN (Sdp°./Torr)	Reinausb.	
				bez. auf umgesetzt. SCl <sub>2</sub>	bez. auf umgesetzt. RH
n-Pentan	257	61	47—100/25	30	60
n-Hexan	274	55	60—118/15	26	46
n-Heptan	800	204	58—60/0.2	36	37

*z. B. Isomere Pentylrhodanide* \*):

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NS (129.2) Ber. C 55.76 H 8.58 N 10.85 S 24.81  
 Gef. C 55.87 H 8.58 N 11.18 S 24.89  
 Mol.-Gew. 136 (nach BECKMANN in Benzol)

*Isomere Chlorcyclohexylrhodanide*: 44 g SCl<sub>2</sub> und 116 g Cyclohexylchlorid werden in einer kleinen Belichtungsapparatur 6 Stdn. bei +11° mit einer S 81-Lampe (Quarzkühler) belichtet. Man erhält 6 g eines Gemisches der isomeren *x-Chlor-cyclohexylrhodanide* vom Sdp.<sub>0.08</sub> 80 bis 100°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5287, die gaschromatographisch untersucht werden. Das als Vergleichssubstanz benötigte *2-Chlor-cyclohexylrhodanid* wird auf folgende Weise erhalten: Die Addition von überschüss. (440 g) Dichlorsulfan an 41 g Cyclohexen liefert [*2-Chlor-cyclohexyl*]-chlor-disulfan, das ohne Reinigung sogleich mit überschüss. KCN in wäbr. Lösung zu *2-Chlor-cyclohexylrhodanid* vom Sdp.<sub>0.1</sub> 100°, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.1992, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5275, umgesetzt wird. Ausb. 30 g (28% d. Th.).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>CINS (175.7) Ber. C 47.85 H 5.74 Cl 20.18 N 7.97 S 18.25  
 Gef. C 48.02 H 5.79 Cl 20.51 N 7.89 S 18.02  
 Mol.-Gew. 175 (nach BECKMANN in Benzol)

*Cyclohexan-sulfensäure-äthylenimid*: 7.5 g (0.17 Mol) Äthylenimin in 150 ccm Triäthylamin und 100 ccm CCl<sub>4</sub> werden bei -20° mit einer Lösung von 24 g (0.16 Mol) Cyclohexan-sulfensäurechlorid in 50 ccm CCl<sub>4</sub> versetzt. Nach Abnutschen vom Hydrochlorid, Abziehen der Lösungsmittel und zweimaligem Destillieren i. Vak. erhält man 8 g des Äthylenimids vom Sdp.<sub>0.1</sub> 41--45°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5131, Ausb. 33% d. Th.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NS (157.3) Ber. C 61.09 H 9.61 N 8.91 S 20.38  
 Gef. C 60.37 H 9.34 N 8.83 S 19.34  
 Mol.-Gew. 153 (nach BECKMANN in Benzol)

*Cyclohexyl-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfid*: 120 g (1.50 Mol) Cyclohexen werden bei Raumtemp. mit 29 g (0.20 Mol) Cyclohexan-sulfensäurechlorid in 50 ccm Cyclohexan versetzt und 20 Stdn. auf 50° erwärmt. Die Destillation i. Vak. ergibt 32 g (74% d. Th.) Cyclohexyl-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfid vom Sdp.<sub>0.05</sub> 131—135°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5353.

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ClS (232.8) Ber. C 62.17 H 8.70 Cl 15.29 S 13.83  
 Gef. C 62.00 H 8.73 Cl 16.08 S 14.08  
 Mol.-Gew. 231 (nach BECKMANN in Benzol)

*4-Cyclohexylmercapto-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(I)* (II)

a) Zu der aus 27.6 g *2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol* und 0.1 Mol Phenyllithium bereiteten Dispersion des Lithium-*2.4.6-tri-tert.-butyl-phenolats* in Äther tropft man unter N<sub>2</sub> die Lösung von 16 g Cyclohexan-sulfensäurechlorid in 100 ccm Äther. Dabei tritt erst eine grüne Mischfarbe, dann schließlich die Blaufärbung durch blaues Aroxyl auf. Die Lösung gibt im ESR-Spektrographen das Signal des Aroxyls. Die Blaufärbung verschwindet nach 12 Stdn., und nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt der Thiochinoläther II als gelbes Öl, das nur lang-

\*) Versuch in der kontinuierlichen Anlage, vgl. I. c. 1).

sam kristallisiert. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol und Abdrücken auf einem Tonteller Schmp. 95–98°, Ausb. 8.4 g (22% d. Th.). Das IR-Spektrum deutet darauf hin, daß nicht der Sulfensäureester, sondern der Thiochinoläther vorliegt.

$C_{24}H_{40}OS$  (376.6) Ber. C 76.53 H 10.71 S 8.51

Gef. C 76.21 H 10.03 S 8.57

Mol.-Gew. 350 (nach BECKMANN in Benzol)

b) Aus „blauem Aroxyl“ und Cyclohexylmercaptan: 13.0 g 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol in 100 ccm Benzol werden unter  $N_2$  mit der notwendigen Menge Kaliumhexacyanoferrat(III) und 20-proz. Kalilauge dehydriert und mit der Lösung von 5.8 g Cyclohexylmercaptan in 50 ccm Benzol versetzt. Aus der nach 13 Stdn. hellgrün gewordenen Lösung gewinnt man den nur schwer kristallisierbaren Thiochinoläther II nach Abziehen des Lösungsmittels durch Abdrücken auf einem Tonteller. Ausb. 3.2 g (34% d. Th.), Schmp. 102° (aus Methanol), IR-Spektrum übereinstimmend mit vorstehender Substanz, Misch-Schmp. 98°.