

Über die Addition von Mercaptoketonen an reaktionfähige
Doppelbindungen. I

Die Reaktionen mit symmetrisch und asymmetrisch substituierten Olefinen

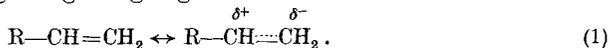
VON KLAUS RÜHLMANN, DOROTHEA GRAMER, DOROTHEA HEUCHEL
und ULRICH SCHRÄPLER

Inhaltsübersicht

2-Mercaptopentanon-(3) wird mit ionisch und radikalisch wirkenden Katalysatoren an symmetrisch und asymmetrisch substituierte Olefine angelagert. Dabei entstehen α -Ketosulfide, deren Struktur durch unabhängige Synthesen aufgeklärt wird. Die Besonderheiten des 2-Mercaptopentanon-(3) bei der Addition an reaktionsfähige Doppelbindungen werden diskutiert.

α -Mercaptoketone wurden durch die elegante Synthese von F. ASINGER¹⁾ leicht zugänglich. Für die präparative organische Chemie sind sie besonders wertvoll, weil sie für die Darstellung einer Reihe S-haltiger Heterocyclen neue und bequeme Wege eröffnen. Diese Synthesen beginnen häufig mit der Addition der SH-Gruppe des Mercaptoketons an eine Doppelbindung. Es erschien uns deshalb interessant, ganz allgemein die Addition der Mercaptoketone an reaktionsfähige Doppelbindungen zu untersuchen. Die mit der Addition der α -Mercaptoketone an C=N-Doppelbindungen begonnenen Arbeiten²⁾ wurden nun mit der Anlagerung des 2-Mercaptopentanon-(3)³⁾ an Olefine fortgesetzt.

Eine Doppelbindung im Molekül organischer Substanzen bedeutet ein Maximum der Elektronendichte, das Anziehungskräfte auf elektrophile Systeme wie Kationen oder Radikale ausüben kann. In asymmetrisch substituierten Kohlenwasserstoffen ist das Maximum der Elektronendichte verschoben. Die Doppelbindung ist polarisiert und die Richtung der Anlagerung festgelegt.

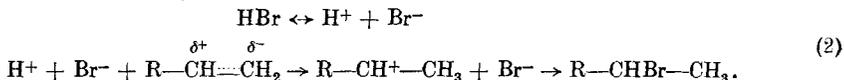


¹⁾ F. ASINGER, *Angew. Chem.* **68**, 413 (1956); F. ASINGER, M. THIEL u. E. PALLAS, *Liebigs Ann. Chem.* **602**, 37 (1957).

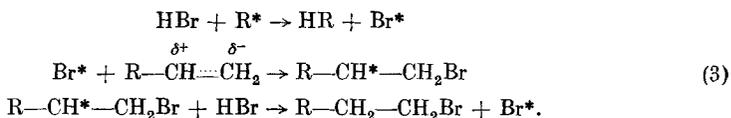
²⁾ K. RÜHLMANN, M. THIEL, F. ASINGER, *Liebigs Ann. Chem.* **622**, 94 (1959).

³⁾ Die Wahl fiel aus rein technischen Gründen auf dieses besonders leicht zugängliche α -Mercaptoketon.

In Abhängigkeit von der Wirkungsweise des Katalysators können verschiedene Addukte gebildet werden. Besonders deutlich treten die Verhältnisse bei der Addition von HBr an Olefine hervor⁴⁾. Zerfällt das HBr-Molekül heterolytisch in Ionen, so verknüpft sich das Proton mit dem C-Atom des Olefins, das die negative Teilladung trägt. Das entstehende Addukt wird entsprechend der Regel von MARKOWNIKOW als „normal“ bezeichnet.



Wird jedoch unter Einwirkung von radikalbildenden Katalysatoren das HBr-Molekül homolytisch in Radikale gespalten, so addiert sich das entstandene Br-Radikal an das C-Atom des Olefins, das die negative Teilladung trägt. Das entstehende Addukt wird allgemein als „anomal“ bezeichnet.



Die SH-Gruppe der Mercaptane, deren Addition an Olefine ebenfalls schon eingehend bearbeitet wurde⁵⁾, ist jedoch viel weniger polarisiert als das HBr-Molekül. Die Heterolyse in Proton und Mercaptidion ist daher erschwert. Tatsächlich ist bei den Anlagerungen von Mercaptanen an Olefine, die zu „normalen“ Addukten führen, bis heute noch nicht eindeutig erwiesen, daß sie nach dem ionischen Mechanismus verlaufen. Für die wenigen Fälle einer Addition in Übereinstimmung mit der Regel von MARKOWNIKOW können vielmehr Zwischenstoff-Katalysen angenommen werden⁴⁾. Dagegen ist die Homolyse der Mercaptane durch ihre geringere Polarität erleichtert. Sie lassen sich deshalb besonders leicht von radikalischen Katalysatoren wie Peroxyden und durch UV-Strahlung beeinflussen.

Die Mercaptoketone sind in ihrem Verhalten gegenüber Additions-Katalysatoren den Mercaptanen ähnlich, obwohl die Polarität der SH-Gruppe im Mercaptoketon durch die benachbarte CO-Gruppe verstärkt ist⁶⁾.

In Tab. 1 sind die Reaktionen des 2-Mercaptopentanon-(3) mit Olefinen beschrieben. Zum Vergleich wurden in die Tabelle auch einige bekannte Reaktionen der gleichen Olefine mit Mercaptanen aufgenommen.

⁴⁾ F. R. MAYO u. CH. WALLING, Chem. Rev. **27**, 351 (1940).

⁵⁾ Zusammenfassung bei I. L. KNUNJANZ u. A. W. FOKIN, Fortschr. Chem. UdSSR **19**, 545 (1950).

⁶⁾ K. RÜHLMANN u. CH. BAUER, unveröffentl. Versuche.

Tabelle 1

Olefin	Mercaptan	Katalysat.	Zeit	Temp.	Ausb.*)	Addukt
Cyclohexen	2-Mercapto-pentanon-(3)	Benzoyl-peroxyd	2,5 h	105°	33%	I**)
	2-Mercapto-pentanon-(3)	Benzoyl-peroxyd	8 h	105°	44%	I
	2-Mercapto-pentanon-(3)	UV-Licht	2 h	105°	33%	I
	Thioglykolsäure	ohne	15 M***)	20°	83%	Cyclohexyl-carboxymethyl-sulfid ⁷⁾
	Benzyl-mercaptan	Ascaridol†)	8 h	100°	40%	Benzyl-cyclohexyl-sulfid ⁸⁾
Styrol	2-Mercapto-pentanon-(3)	Benzoyl-peroxyd	3 h	165°	55%	II
	2-Mercapto-pentanon-(3)	Benzoyl-peroxyd	8 h	100°	45%	II
	Benzyl-mercaptan	Ascaridol	4,5 h	150°	93%	[1-Phenyl-äthyl-(2)]-benzyl-sulfid ⁸⁾
	Thioglykolsäure	ohne	8 h	20°	91%	[1-Phenyl-äthyl-(2)]-carboxymethyl-sulfid ⁹⁾

*) Die Ausbeuten wurden auf eingesetzte Mercaptoverbindung berechnet.

***) Die korrekten Bezeichnungen und die physikalischen Daten der α -Ketothiräther sind bei der Beschreibung der Versuche angegeben.

***) Minuten.

†) 1,4-Peroxido-p-menthen-(2).

Besonders interessant erschien es uns, die Wirkung verschiedener Katalysatoren auf die Addition von Mercaptoketonen an asymmetrisch substituierte Olefine zu untersuchen. Es gelang bei den untersuchten Olefinen in der Tat, die beiden theoretisch möglichen Addukte zu erhalten. Die Versuchsergebnisse dieser Reaktionen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Strukturen der in den Tab. 1 und 2 erwähnten Additionsprodukte des 2-Mercaptopentanon-(3) an Olefine wurden durch unabhängige Synthesen bewiesen. Der Entstehung der „anormalen“ Sulfide kann ein

⁷⁾ J. J. CUNNEEN, J. chem. Soc. (London) 1947, 36.

⁸⁾ R. BROWN, W. E. JONES u. A. R. PINDER, J. chem. Soc. (London) 1951, 3315.

⁹⁾ B. HOLMBERG, J. prakt. Chem. (2) 141, 93 (1934).

Tabelle 2

Olefin	Mercaptan	Katalysat.	Zeit	Temp.	Ausb.)*	Addukt	
Trime- thyläthy- len	2-Mercapto- pentanon-(3)	Benzoylper- oxyd	7 d	20°	22%	III**)(***)	
	2-Mercapto- pentanon-(3)	UV-Licht	4 h	36°	18%	III ***)	
	2-Mercapto- pentanon-(3)	Azonitril**)	7 h	40°	38%	III ***)	
	Thiophenol	ohne	†††)	u. 2 d	20°	60%	[2-Methylbu- tyl-(3)]-phe- nyl-sulfid ¹⁰⁾ ***)
				†††)	20°		
	Äthylmercap- tan	ohne		27 d	20°	90%	[2-Methyl- butyl(3)]- äthyl-sulfid 11)***)
	Thioessigsäure	ohne		4 h	70°	87%	[2-Methyl- butyl-(3)]- thioacetat ¹¹⁾ ***)
	2-Mercapto- pentanon-(3)	H ₂ SO ₄		15 M	0°	61%	IV †)
	2-Mercapto- pentanon-(3)	H ₃ PO ₄		3 h	50—60°	44%	IV †)
	Thiophenol	H ₂ SO ₄		15 M	0—20°	69%	[2-Methyl- butyl-(2)]- phenyl-sul- fid ¹⁰⁾ †)
1-Methyl- cyclo- hexen-(1)	2-Mercapto- pentanon-(3)	Benzoylper- oxyd	11 h	110°	33%	V ***)	
	2-Mercapto- pentanon-(3)	Azonitril	u. 2 d	20°			
	2-Mercapto- pentanon-(3)		7 h	110°	12%	V ***)	
	Thioglykol- säure	Ascaridol	15 M	20°	100%	[2-Methyl- cyclohexyl- (1)]-carb- oxymethyl- sulfid ⁷⁾ ***)	

*) Die Ausbeuten wurden auf eingesetzte Mercaptoverbindung berechnet.

***) Die korrekten Bezeichnungen und die physikalischen Daten der α -Ketothio-
äther sind bei der Beschreibung der Versuche angegeben.

***) „anomales“ Addukt.

†) „normales“ Addukt.

††) 2,2'-Azobis-[isobuttersäurenitril].

†††) mehrwöchiges Stehen.

+) nicht angegeben.

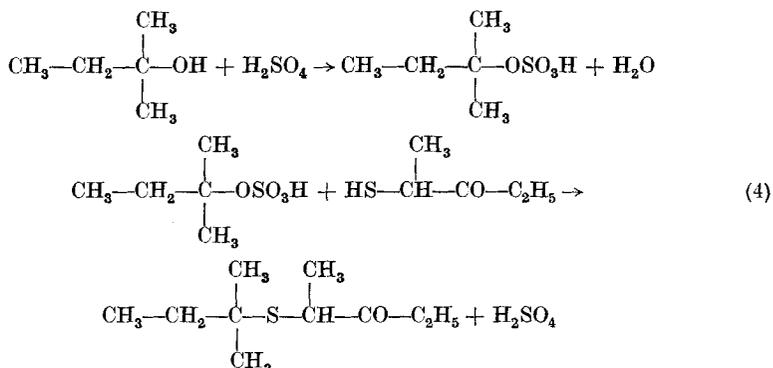
¹⁰⁾ V. N. IPATIEFF, H. PINES u. B. S. FRIEDMAN, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2731 (1938).

¹¹⁾ V. N. IPATIEFF u. B. S. FRIEDMAN, J. Amer. chem. Soc. **61**, 71 (1939).

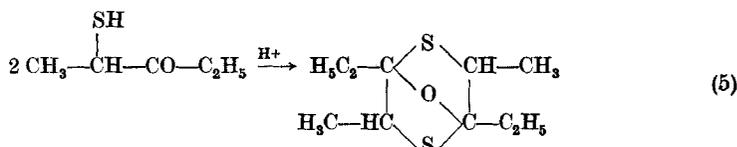
Tabelle 2 (Fortsetzung)

Olefin	Mercaptan	Katalysat.	Zeit	Temp.	Ausb. *)	Addukt
1-Methyl-cyclohexen-(1)	Thiophenol	UV-Licht	8 h	20°	†)	[2-Methyl-cyclohexyl-(1)]-phenylsulfid?)***)
	2-Mercaptopentan-3)	H ₂ SO ₄	15 M	20°	51%	VI †
	2-Mercaptopentan-3)	H ₃ PO ₄	2 h	110°	49%	VI †
	Thioglykolsäure	H ₂ SO ₄	15 M	0°	†)	[1-Methyl-cyclohexyl-(1)]-carboxymethylsulfid?) †)

Radikalkettenmechanismus zugrunde gelegt worden, nicht aber der Entstehung der „normalen“ Sulfide ein Ionenkettenmechanismus. Vielmehr wird die Annahme von F. R. MAYO und CH. WALLING⁴⁾, es handele sich um eine Zwischenstoff-Katalyse durch Säure-Olefin-Komplexe, von uns durch neue Tatsachen gestützt. Einmal gelang es, das Anlagerungsprodukt aus Trimethyläthylen und 2-Mercaptopentan-3) unter gleichen Bedingungen in gleicher Ausbeute auch aus dem tertiären Amylalkohol, Schwefelsäure und 2-Mercaptopentan-3) zu gewinnen. Die Reaktion verläuft hier also in Analogie zur Äthersynthese aus Alkoholen und Schwefelsäure.



Zum anderen konnte bewiesen werden, daß nur bei großem Überschuß an Schwefelsäure eine Addition stattfindet. Bei Versuchen mit katalytischen Mengen Schwefelsäure wurde neben unumgesetztem Olefin das 2,5-Diäthyl-3,6-dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian erhalten. Endoxydithiane entstehen ganz allgemein aus Mercaptoketonen im sauren

Medium¹²⁾)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich die Mercaptoketone bei der Addition an Olefine im allgemeinen wie die Mercaptane verhalten. Die Richtung der Addition in Abhängigkeit vom Katalysator ist bei beiden Stoffklassen gleich. Die Ausbeuten sind bei ionischen Katalysatoren vergleichbar, bei radikalisch wirkenden jedoch werden allgemein mit Mercaptoketonen geringere Ausbeuten erzielt als mit Mercaptanen. Ein von den Mercaptanen unterschiedliches Verhalten zeigen die Mercaptoketone gegenüber sauren Katalysatoren, wenn die Katalysatorkonzentration gering ist. Es kommt dann nicht zur Addition an das Olefin, sondern zu einer Kondensation des Mercaptoketons unter Bildung des Endoxydithians.

Beschreibung der Versuche

Die Ausbeuten der Additionsreaktionen sind auf eingesetztes 2-Mercaptopentanon-(3) berechnet.

Das 2-Mercaptopentanon-(3) wurde nach F. ASINGER, M. THIEL u. E. PALLAS¹⁾ gewonnen.

[3-Oxopentyl-(2)]-cyclohexyl-sulfid (I)

A. Aus Cyclohexen und 2-Mercaptopentanon-(3)

I: 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 41 g (0,5 Mol) frisch destilliertes Cyclohexen und 400 mg Benzoylperoxyd wurden unter Rühren 2¹/₂ Stunden bei einer Badtemperatur von 105° erhitzt. Das Gemisch wurde mit 400 ml 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. 33 g (33%) I vom Kp.₂ 89° wurden erhalten.

II: Die gleichen Mengen 8 Stunden am Rückfluß erhitzt und anschließend fraktioniert destilliert ergaben 44 g (44%) I.

III: Die gleichen Mengen ohne Benzoylperoxyd wurden 2 Stunden unter Rühren und Erwärmen auf 105° mit einer 1000-W-Quecksilberdampfampe bestrahlt, das Gemisch mit 5proz. wäßriger Natronlauge geschüttelt und die organische Phase destilliert. Die Ausbeute an I betrug 33 g (33%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{OS}$ (200,33) ber.: C 65,95; H 10,06; S 16,00;
gef.: C 65,94; H 10,07; S 16,28.

Mol-Gew. gef.: 217 (Benzol) n_D^{22} 1,4935 d_4^{20} 0,986.

CO-Zahl ber.: 280; gef. 280.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Nadeln vom Schmp. 107–108° (Äthanol).

¹²⁾ O. HROMATKA u. E. ENGEL, Mh. Chem. 78, 38 (1948).

B. Aus Cyclohexylmercaptan und 2-Brompentanon-(3)

Zu 11,5 g (0,5 Gr.-Atom) Natrium in 175 ml absolutem Äthanol wurden unter Rühren 58 g (0,5 Mol) Cyclohexylmercaptan und anschließend 82,5 g (0,5 Mol) 2-Brompentanon-(3) langsam zugetropft. Das Gemisch wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und der Ätherextrakt destilliert. Es konnten 67,5 g (67,5%) I vom Kp.₇ 131° gewonnen werden.

$C_{11}H_{20}OS$ (200,33) ber.: C 65,95; H 10,06; S 16,00;
gef.: C 65,85; H 9,98; S 16,06.

Mol.-Gew. gef.: 187 (Benzol) $n_D^{19,8}$ 1,4939 d_4^{20} 0,987.

CO-Zahl ber.: 280; gef.: 280.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Nadeln vom Schmp. 108° (Äthanol). Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von I A: 107–108°.

[1-Phenyläthyl-(2)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (II)

A. Aus Styrol und 2-Mercaptopentanon-(3)

I: 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 52 g (0,5 Mol) Styrol und 500 mg Benzoylperoxyd wurden 3 Stunden unter Rückflußkühlung auf 165° erhitzt. Das Gemisch wurde im Vakuum destilliert und so 60,5 g (55%) II vom Kp._{0,5} 106–108° neben Polymerisationsprodukten erhalten.

II: 118 g (1 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 52 g (0,5 Mol) Styrol und 500 mg Benzoylperoxyd wurden 8 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt. Durch Destillation wurden 99,8 g (45%) II vom Kp._{0,5} 106–108° gewonnen.

$C_{13}H_{18}OS$ (222,34) ber.: C 70,23; H 8,16; S 14,42;
gef.: C 69,97; H 8,16; S 14,57;
 n_D^{20} 1,5352 d_4^{20} 1,031.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: orangegelbe Nadeln vom Schmp. 87–88° (Äthanol).

B. Aus Phenyläthylbromid und 2-Mercaptopentanon-(3)

Zu 11,5 g (0,5 Gr.-Atom) Natrium in 300 ml absolutem Äthanol wurden unter Rühren und Kühlen zunächst 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und anschließend 92,5 g (0,5 Mol) Phenyläthylbromid langsam zugetropft. Das Gemisch wurde 1 Stunde bis zum Sieden erwärmt, filtriert und das Filtrat destilliert. Es wurden 106,2 g (96%) II vom Kp._{0,5} 106–108° erhalten.

$C_{13}H_{18}OS$ (222,34) ber.: C 70,23; H 8,16; S 14,42;
gef.: C 69,94; H 8,26; S 14,33;
 n_D^{20} 1,5352 d_4^{20} 1,031.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: orangegelbe Nadeln vom Schmp. 87–88° (Äthanol). Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von II A: 87–88°.

[2-Methylbutyl-(3)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (III)

Aus Trimethyläthylen und 2-Mercaptopentanon-(3)

I: 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 35 g (0,5 Mol) Trimethyläthylen und 0,5 g Benzoylperoxyd wurden 8 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt und dann eine Woche stehen gelassen. Die Destillation ergab 20,2 g (22%) III vom Kp.₁₂ 95–97°.

II: Die gleichen Mengen ohne Benzoylperoxyd wurden bei einer Temperatur von 36° 4 Stunden mit einer 1000-W-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Es wurden 17,3 g (18%) III vom Kp.₁₆ 110–113° erhalten.

III: 14 g (0,2 Mol) Trimethyläthylen, 11,8 g (0,1 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 0,5 g 2,2'-Azobis-[isobuttersäurenitril] wurden 7 Stunden auf 40° erhitzt und 2 Tage stehen gelassen. Die Ausbeute an III betrug 38%.

$C_{10}H_{20}OS$ (188,32) ber.: C 63,77; H 10,71; S 17,02;
gef.: C 63,70; H 10,80; S 16,75.

Mol-Gew. gef.: 182 (Benzol) n_D^{20} 1,4672 d_4^{20} 0,9281.

CO-Zahl ber.: 298; gef.: 296.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbrote Kristalle vom Schmp. 58° (Äthanol).

[2-Methylbutyl-(2)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (IV)

A. Aus Trimethyläthylen und 2-Mercaptopentanon-(3)

I: Zu 200 g 75proz. Schwefelsäure (d 1,67) wurden unter Eiskühlung und Rühren zunächst 28 g (0,4 Mol) Trimethyläthylen und anschließend 23,6 g (0,2 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) getropft. Nach dem Zutropfen wurde noch 15 Minuten gerührt, das Gemisch mit gestoßenem Eis versetzt, die ätherische Schicht mit 5proz. NaOH und Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Es wurden 61% IV vom Kp.₁₂ 97–98° erhalten.

II: 35 g (0,5 Mol) Trimethyläthylen, 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 63 g (0,54 Mol) 85proz. Phosphorsäure wurden unter Rühren 3 Stunden auf 50–60° erwärmt, das Gemisch anschließend mit Eis versetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung destilliert. Es wurden 44% IV vom Kp.₁₆ 104–107° erhalten.

$C_{10}H_{20}OS$ (188,32) ber.: C 63,77; H 10,71; S 17,02;
gef.: C 63,79; H 10,65; S 17,25.

Mol-Gew. gef.: 190 (Benzol) n_D^{20} 1,4720 d_4^{20} 0,9301.

CO-Zahl ber.: 298; gef.: 292.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Blättchen vom Schmp. 80° (Äthanol).

B. Aus tert. Amylalkohol und 2-Mercaptopentanon-(3)

Analog A. I. wurden 100 g 75proz. Schwefelsäure (d 1,67) mit 17,6 g (0,2 Mol) tert. Amylalkohol und 11,8 g (0,2 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) umgesetzt und 56% IV vom Kp.₁₂ 98–99° erhalten.

C. Aus tert. Amylmercaptan und 2-Chlorpentanon-(3)

Zu 12 g (0,1 Mol) 2-Chlorpentanon-(3) in 25 ml Äthanol wurden 10,4 g (0,1 Mol) tert. Amylmercaptan in alkoholischer KOH (5,6 g KOH in 75 ml Äthanol) getropft, das Gemisch 15 Minuten bis zum Sieden erwärmt, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die Destillation der ätherischen Schicht ergab 4,2 g (23%) IV vom Kp.₁₂ 97–99°.

$C_{10}H_{20}OS$ (188,32) ber.: C 63,77; H 10,71; S 17,02;
gef.: C 63,60; H 10,64; S 16,75.

Mol-Gew. gef.: 191 (Benzol) n_D^{20} 1,4720 d_4^{20} 0,9303.

CO-Zahl ber.: 298; gef.: 302.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Blättchen vom Schmp. 80° (Äthanol).

Mischschmelzpunkt mit den 2,4-Dinitrophenylhydrazon von IV A: 80°.

[2-Methylcyclohexyl-(1)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (V)

Aus 1-Methylcyclohexen-(1) und 2-Mercaptopentanon-(3)

I: 48 g (0,5 Mol) 1-Methylcyclohexen-(1), 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 0,5 g Benzoylperoxyd wurden 11 Stunden unter Rückflußkühlung auf 110° erhitzt

und nach 2tägigem Stehen bei Zimmertemperatur destilliert. Es wurden 35,2 g (33%) V vom Kp.₁ 90–92° erhalten.

II: 32 g (0,33 Mol) 1-Methylcyclohexen-(1), 39 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 0,3 g 2,2'-Azobis-[isobuttersäurenitril] wurden 7 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Ausbeute: 8,5 g (12%) V vom Kp.₁ 90–92°.

$C_{13}H_{22}OS$ (214,36) ber.: C 67,23; H 10,35; S 14,96;
gef.: C 67,00; H 10,31; S 14,75.

Mol-Gew. gef.: 211 (Benzol) n_D^{20} 1,4948 d_4^{20} 0,9828.

CO-Zahl ber.: 262; gef.: 256.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: rote Kristalle vom Schmp. 99–100° (Äthanol).

[1-Methylcyclohexyl-(1)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (VI)

A. Aus 1-Methylcyclohexen-(1) und 2-Mercaptopentanon-(3)

I: Zu 100 g eisgekühlter 75proz. Schwefelsäure (d 1,67) wurden 21 g (0,22 Mol) 1-Methylcyclohexen-(1) und danach 26 g (0,22 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) zugetropft, die Mischung noch 15 Minuten gerührt, dann mit Eis versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Schicht wurde mit wäßriger Natronlauge und Wasser gewaschen und destilliert. Die Destillation ergab 10,7 g 2,5-Diäthyl-3,6-dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian und 24 g (51%) VI vom Kp.₁ 80–81°.

II: 32 g (0,33 Mol) 1-Methylcyclohexen-(1), 39 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 38 g (0,33 Mol) 85proz. Phosphorsäure wurden 2 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Äther zugesetzt und die ätherische Lösung mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Die Destillation ergab 35 g (49%) VI vom Kp.₁ 80–81°.

$C_{13}H_{22}OS$ (214,36) ber.: C 67,23; H 10,35; S 14,96;
gef.: C 67,37; H 10,23; S 14,65.

Mol-Gew. gef.: 215 (Benzol) n_D^{20} 1,5005 d_4^{20} 0,9879.

CO-Zahl ber.: 262; gef.: 212.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 74° (Äthanol).

B. Aus 1-Methyl-1-mercapto-cyclohexan und 2-Chlorpentanon-(3)

Zu einer Lösung von 31,6 g (0,26 Mol) 2-Chlorpentanon-(3) in 50 ml Äthanol wurde bei Zimmertemperatur eine Lösung von 34 g (0,26 Mol) 1-Methyl-1-mercapto-cyclohexan in alkohol. Kalilauge (14,7 g in 300 ml) getropft, das Gemisch mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die ätherische Schicht gewaschen und destilliert. 23,8 g (46%) VI vom Kp.₁ 80–81° wurden erhalten.

$C_{12}H_{22}OS$ (214,36) ber.: C 67,23; H 10,35; S 14,96;
gef.: C 67,14; H 10,23; S 15,00.

Mol-Gew. gef.: 213 (Benzol) n_D^{20} 1,5009 d_4^{20} 0,9876.

CO-Zahl ber.: 262; gef.: 255.

2,4 Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 74°.

Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von VI A: 74°.

Halle (Saale), Justus-von-Liebig-Institute der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 1959.