

Über die Addition von Mercaptoketonen an reaktionsfähige Doppelbindungen. II<sup>1)</sup>

## Die Reaktionen mit Olefinen, die funktionelle Gruppen enthalten

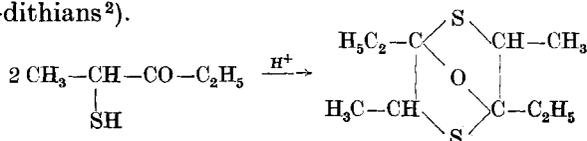
VON KLAUS RÜHLMANN, ULRICH SCHRÄPLER UND DOROTHEA GRAMER

### Inhaltsübersicht

2-Mercaptopentanon-(3) wird mit ionisch und radikalisch wirkenden Katalysatoren an Olefine mit funktionellen Gruppen angelagert. Die Strukturen der dabei entstehenden  $\alpha$ -Ketosulfide werden durch unabhängige Synthesen aufgeklärt. Die Besonderheiten des 2-Mercaptopentanon-(3) bei der Addition an Olefine mit funktionellen Gruppen werden diskutiert.

In der ersten Arbeit dieser Reihe wurde die Anlagerung des 2-Mercaptopentanon-(3) an symmetrisch und asymmetrisch substituierte Olefine beschrieben. Nachdem die Möglichkeit der Addition der  $\alpha$ -Mercaptoketone an ungesättigte Kohlenwasserstoffe grundsätzlich geklärt war, interessierte der Einfluß funktioneller Gruppen des Olefinmoleküls auf die Addition. Im folgenden wurde deshalb 2-Mercaptopentanon-(3) an Olefine mit Halogenatomen, Amino- und alkoholischen Hydroxylgruppen angelagert. Tab. 1 enthält die Versuchsergebnisse der Addition von 2-Mercaptopentanon-(3) an halogenhaltige Olefine. Zum Vergleich wurden in die Tabelle auch einige bekannte Reaktionen der gleichen Olefine mit anderen Mercaptoverbindungen aufgenommen.

Die Addition des 2-Mercaptopentanon-(3) an chlorierte und bromierte Olefine gelang nur in wenigen Fällen glatt. In der Regel kam es nicht zur Addition des Mercaptoketons an das Olefin, sondern zu seiner Selbstkondensation unter Bildung des 2,5-Diäthyl-3,6-dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithians<sup>2)</sup>.



<sup>1)</sup> K. RÜHLMANN, D. GRAMER, D. HEUCHEL u. U. SCHRÄPLER, J. prakt. Chem. im Druck.

<sup>2)</sup> Endoxydithiane entstehen ganz allgemein aus  $\alpha$ -Mercaptoketonen in saurem Medium. Vgl. O. HROMATKA u. E. ENGEL, Mh. Chem. 78, 38 (1948).

Tabelle 1

| Olefin                               | Mercaptan              | Katalysat.                                  | Zeit    | Temp.    | Ausb.*  | Addukt  |
|--------------------------------------|------------------------|---|---------|----------|---------|---|
| Vinylchlorid                         | 2-Mercaptopentanon-(3) | Benzoylperoxyd                              | 9 h     | 20–35°   | 10%     | I**   |
|                                      | 2-Mercaptopentanon-(3) | Benzoylperoxyd                              | 6 h     | –40°–20° | 9%      | I**   |
|                                      | 2-Mercaptopentanon-(3) | Benzoylperoxyd und UV-Licht                 | 8 h     | –30°     | 22%     | I**   |
|                                      | Monothioglykol         | UV-Licht                                    | 8 h     | –30°     | 57%     | [2-Chloräthyl-(1)]-[2-oxy-äthyl-(1)]-sulfid <sup>3)</sup>   |
| 1-Chlorcyclohexen-(1)                | Methylmercaptan        | UV-Licht                                    | 20 M*** | 0°       | 93%–95% | [2-Chloräthyl-(1)]-methyl-sulfid <sup>4)</sup>              |
|                                      | 2-Mercaptopentanon-(3) | Benzoylperoxyd                              | 4 h     | 120–140° | —       | †   |
|                                      | 2-Mercaptopentanon-(3) | UV-Licht                                    | 6 h     | 20°      | —       | †   |
|                                      | Thiophenol             | UV-Licht                                    | 2,5 h   | 50°      | 32%     | [2-Chlorcyclohexyl-(1)]-phenylsulfid <sup>5)</sup>          |
|                                      | Thioessigsäure         | Benzoylperoxyd                              | 4 h     | ††       | 13%     | Essigsäure-[2-chlorocyclohexyl-(1)]-thioester <sup>5)</sup> |
|                                      | Thioessigsäure         | Ascaridol†††                                | 3 h     | ††       | 65%     | Essigsäure-[2-chlorocyclohexyl-(1)]-thioester <sup>5)</sup> |
| α-Chlor-crotonaldehyd<br>Allylbromid | Thioessigsäure         | UV-Licht                                    | 4 h     | ††       | 80%     | Essigsäure-[2-chlorocyclohexyl-(1)]-thioester <sup>5)</sup> |
|                                      | 2-Mercaptopentanon-(3) | wasserfreies K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 1 h     | 80°      | 47%     | II**  |
|                                      | 2-Mercaptopentanon-(3) | Benzoylperoxyd                              | 4 h     | 60–70°   | —       | †   |
|                                      | 2-Mercaptopentanon-(3) | wasserfreies K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 3 h     | 60°      | —       | †   |
| Allylchlorid                         | 2-Mercaptopentanon-(3) | Benzoylperoxyd                              | 5 h     | 69°      | 20%     | III** neben †   |
|                                      | 2-Mercaptopentanon-(3) | wasserfreies K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 2 h     | 68°      | 13%     | III** neben †   |

\* Die Ausbeuten wurden auf eingesetzte Mercaptoverbindung berechnet.

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

\*\*\* Minuten. † Bildung von 2,5-Diäthyl-3,6-dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian.

†† nicht angegeben. ††† 1,4-Peroxido-p-menthen.

<sup>3)</sup> R. C. FUSON u. J. B. ZIEGLER jr., J. org. Chemistry **11**, 510 (1946).

<sup>4)</sup> T. HOSHINO, K. YAMAGISHI u. Y. ICHIKAWA, Proc. Japan Akad. **29**, 55 (1953) ref.: Chem. Zbl. **1955**, 3350.

<sup>5)</sup> H. L. GOERING, D. I. RELYEA u. D. W. LARSEN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 348 (1956).



Tabelle 2

| Olefin      | Mercaptan              | Katalysat.                                  | Zeit | Temp.  | Ausb.*            | Addukt  |
|-------------|------------------------|---|------|--------|-------------------|---|
| Allylkohol  | 2-Mercaptopentanon-(3) | Benzoylperoxyd                              | 8 h  | 100°   | 81%               | IV**  |
|             | 2-Mercaptopentanon-(3) | wasserfreies K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 3 h  | 50—60° | —                 | ***   |
|             | β-Oxyäthylmercaptan    | Schwefel                                    | 12 h | 100°   | 46%               | [2-Oxyäthyl-(1)]-[1-oxypropyl-(2)]-sulfid <sup>6)</sup> |
|             | Äthylmercaptan         | Schwefel                                    | 67 h | 120°†  | 59%               | [1-Oxypropyl-(2)]-äthylsulfid <sup>6)</sup>             |
|             | Benzylmercaptan        | Benzoylperoxyd                              | 24 h | 100°   | 51%               | [3-Oxypropyl-(1)]-benzylsulfid <sup>7)</sup>            |
|             | Benzylmercaptan        | Triton B††                                  | †††  | 60°    | 70%               | [3-Oxypropyl-(1)]-benzylsulfid <sup>7)</sup>            |
| Zimtalkohol | 2-Mercaptopentanon-(3) | Benzoylperoxyd                              | 14 h | 100°   | 4%                | VII**   |
|             | 2-Mercaptopentanon-(3) | Benzoylperoxyd                              | 6 h  | 165°   | 16%               | VII**   |
|             | 2-Mercaptopentanon-(3) | wasserfreies K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 3 h  | 80°    | —                 | ***   |
|             | Benzylmercaptan        | Ascaridol††††                               | 8 h  | †††    | 47%               | [1-Phenyl-3-oxopropyl-(1)]-benzylsulfid <sup>7)</sup>   |
| Allylamin   | 2-Mercaptopentanon-(3) | Benzoylperoxyd                              | 8 h  | —15°—  | 48%               | VIII** neben IX**                                       |
|             |                        |   |      | 0°     | 23%               | IX**  |
|             | 2-Mercaptopentanon-(3) | wasserfreies K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 14 h | 0°     | 36%               | VIII** neben IX**                                       |
|             | 2-Mercaptopentanon-(3) | wasserfreies K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 20 h | 0°     | 18%               | IX**  |
|             |                        |   |      | 53%    | VIII** neben IX** |   |
|             |                        |   |      | 13%    | IX**              |   |

\* Die Ausbeuten wurden auf eingesetzte Mercaptoverbindung berechnet.

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

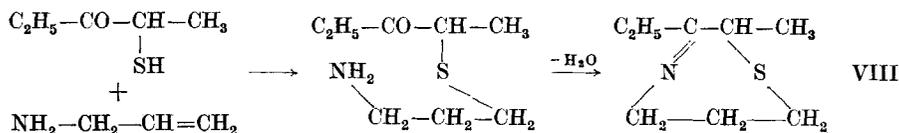
\*\*\* Entschwefelung des Mercaptoketons. † im Einschlüßrohr.

†† Trimethylbenzylammoniumbromid. ††† nicht angegeben. †††† 1,4-Peroxido-p-menthen.

<sup>6)</sup> R. C. FUSON, CH. C. PRICE u. D. M. BURNES, J. org. Chemistry **11**, 475 (1946).

<sup>7)</sup> R. BROWN, W. E. JONES u. A. R. PINDER, J. chem. Soc. (London) **1951**, 3315.

geklärt werden, da Versuche zu ihrer Synthese auf anderem Wege nicht zum Ziel führten. Wenn in Analogie zur Reaktion des 2-Mercaptopentan-3) mit Allylalkohol eine  $\beta$ -Addition angenommen wird, sollte das dehydratisierte Addukt die Struktur eines 2-Methyl-3-äthyl-dihydro-1,4-thiazepin-13 (VIII) besitzen.



Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Addition der Mercaptoketone an halogenhaltige Olefine nur in besonderen Fällen möglich ist. Die gewonnenen Addukte sind allgemein instabil. Olefine mit alkoholischen Hydroxylen hingegen addieren Mercaptoketone glatt. Die Addukte sind stabil und lassen Reaktionen an der Hydroxylgruppe wie Veresterungen und Verseifungen zu. Es muß jedoch mit Dehydratisierungen unter Ringschlußbildung gerechnet werden. Ähnliche sekundäre Ringschlußreaktionen treten auch bei der Anlagerung von Mercaptoketonen an ungesättigte Amine auf.

Wurde in der ersten Mitteilung festgestellt, daß Mercaptoketone in Gegenwart saurer Katalysatoren leicht zu Endoxydithianen kondensieren, so zeigen die hier beschriebenen Versuche eine weitere Besonderheit der Mercaptoketone bei Reaktionen mit basisch wirkenden Katalysatoren. So führten Versuche, das 2-Mercaptopentan-3) in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat an Olefine zu addieren, häufig zur Entschwefelung des Mercaptoketons<sup>9)</sup>, ohne daß ein Additionsprodukt isoliert werden konnte.

### Beschreibung der Versuche

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

Das 2-Mercaptopentan-3) wurde nach F. ASINGER, M. THIEL und E. PALLAS gewonnen<sup>8)</sup>.

#### [2-Chloräthyl-(1)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (I)

##### A. Aus Vinylchlorid und 2-Mercaptopentan-3)

I: In 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentan-3) und 500 mg Benzoylperoxyd wurde 9 Stunden lang in raschem Strom Vinylchlorid eingeleitet. Die Temperatur wurde dabei zwischen 20 und 35° gehalten. Die Destillation ergab 10% I vom  $K_{p1}$  79°.

II: Zu 30 ml (0,46 Mol) flüssigem Vinylchlorid wurden unter Rühren bei -40° 39,4 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentan-3) und 500 mg Benzoylperoxyd zugesetzt. Nach 6 Stunden langsamer Erwärmung bis auf Zimmertemperatur wurde destilliert. 5 g (9%) I wurden erhalten.

<sup>9)</sup> F. ASINGER, M. THIEL u. E. PALLAS, Liebigs Ann. Chem. **602**, 37 (1957).

III: 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 100 ml (1,55 Mol) Vinylchlorid und 800 mg Benzoylperoxyd wurden 8 Stunden bei  $-30^{\circ}$  mit einer 360 W Quecksilberdampflampe bestrahlt. Es entstanden 20 g (22%) I vom  $K_{p_1}$   $79^{\circ}$ .

$C_7H_{13}ClOS$  (180,69) ber.: C 46,53; H 7,25; S 17,74; Cl 19,62;  
gef.: C 49,06; H 7,15; S 16,12; Cl 17,33.

Mol-Gew. gef.: 183 (Benzol)

CO-Zahl ber.: 310; gef.: 304.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Kristalle vom Schmp.  $74^{\circ}$  (Äthanol).

#### B. Aus 1,2-Dichloräthan und 2-Mercaptopentanon-(3)

Eine aus 7,7 g (0,33 Gr.-Atom) Natrium und 39,4 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) in 175 ml absolutem Äthanol gewonnene Mercaptidlösung wurde langsam zu 49 g (0,5 Mol) Dichloräthan getropft. Das Gemisch wurde am nächsten Tag filtriert und destilliert. 17,5 g (29%) I vom  $K_{p_1}$   $79^{\circ}$  wurden erhalten.

$C_7H_{13}ClOS$  (180,69) ber.: C 46,53; H 7,25; S 17,74; Cl 19,62;  
gef.: C 46,75; H 7,04; S 17,50; Cl 17,64.

Mol-Gew. gef.: 175 (Phenol)  $n_D^{19,5}$  1,4978  $d_4^{20}$  1,110.

CO-Zahl ber.: 310; gef.: 310.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Kristalle vom Schmp.  $74^{\circ}$ . Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von IA:  $74^{\circ}$ .

#### 1-Chlorcyclohexen-(1) und 2-Mercaptopentanon-(3)

I: 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 58 g (0,5 Mol) 1-Chlorcyclohexen-(1) wurden mit 500 mg Benzoylperoxyd 4 Stunden auf  $120-140^{\circ}$  erhitzt. Durch Destillation wurden 21 g (39%) 2,5-Diäthyl-3,6-dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian<sup>8)</sup> gewonnen.

II: Gleiche Mengen wie bei I wurden 6 Stunden bei Zimmertemperatur mit einer 1000 W Quecksilberdampflampe bestrahlt. 18,6 g (34%) 2,5-Diäthyl-3,6-dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian wurden gewonnen.

#### [1-Oxo-2-chlorbutyl-(3)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (II)

59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 52,2 g (0,5 Mol)  $\alpha$ -Chlorcrotonaldehyd und 2,3 g  $K_2CO_3$  wurden 1 Stunde bei  $80^{\circ}$  gerührt. Durch Destillation wurden 52 g (47%) einer zersetzlichen gelben Flüssigkeit vom  $K_{p_{2-3}}$   $130-140^{\circ}$  erhalten.

$C_9H_{16}ClO_2S$  (222,74) ber.: C 48,53; H 7,24;  
gef.: C 50,16; H 6,98.

#### Allylbromid und 2-Mercaptopentanon-(3)

I: 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 80,6 g (0,67 Mol) Allylbromid und 500 mg Benzoylperoxyd wurden 4 Stunden auf  $60-70^{\circ}$  erhitzt. Die Destillation ergab 43,7 g (80%) 2,5-Diäthyl-3,6-dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian<sup>8)</sup>.

II: 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 60,5 g (0,5 Mol) Allylbromid und 2,3 g  $K_2CO_3$  wurden 3 Stunden auf  $60^{\circ}$  erhitzt. Durch Destillation wurden 22,2 g (41%) 2,5-Diäthyl-3,6-dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian gewonnen.

$C_{10}H_{18}OS_2$  (218,39) ber.: C 55,00; H 8,30; S 29,36;  
gef.: C 54,95; H 8,33; S 29,41.

**[3-Chlorpropyl-(1)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (III)****A. Aus Allylchlorid und 2-Mercaptopentanon-(3)**

I: 118 g (1 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 76,5 g (1 Mol) Allylchlorid und 1 g Benzoylperoxyd wurden 5 Stunden auf 69° erhitzt. Durch Destillation wurden neben Endoxydithian 40 g (20%) III vom  $K_{P_{1,5}}$  83–86° gewonnen.

II: Zu 3,3 g  $K_2CO_3$  in 39,4 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) wurden unter Rühren 25,5 g (0,33 Mol) Allylchlorid getropft. Das Gemisch wurde 2 Stunden auf 68° erwärmt, filtriert und destilliert. 8 g (13%) III vom  $K_{P_{1,5}}$  84–86° wurden gewonnen.

$C_8H_{15}ClOS$  (194,73) ber.: C 49,34; H 7,76; S 16,47; Cl 18,20;  
gef.: C 49,85; H 7,86; S 16,20; Cl 16,68.

Mol.-Gew. gef.: 182 (Dioxan).

CO-Zahl ber.: 288; gef.: 288.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Nadeln vom Schmp. 92° (Äthanol).

**B. Aus 1-Chlor-3-brompropan und 2-Mercaptopentanon-(3)**

Ein Gemisch aus 7,7 g (0,33 Gr.-Atom) Natrium in 175 ml Äthanol und 39,4 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) wurde zu 52,5 g (0,33 Mol) 1-Chlor-3-brompropan getropft, das Gemisch filtriert und destilliert. 37,5 g (58%) III vom  $K_{P_{1,5}}$  84–86° entstanden.

$C_8H_{15}ClOS$  (194,73) ber.: C 49,34; H 7,76; S 16,47; Cl 18,20;  
gef.: C 49,50; H 7,68; S 16,22; Cl 17,90.

Mol.-Gew. gef.: 196 (Cyclohexan)  $n_D^{23,5}$  1,4900  $d_4^{20}$  1,085.

CO-Zahl ber.: 288; gef.: 288.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Nadeln vom Schmp. 92° (Äthanol). Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von III A: 92°.

**C. Aus [3-Oxypropyl-(1)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (IV) und  $PCl_5$** 

Zu 52 g (0,25 Mol)  $PCl_5$  in 100 ml absolutem Äther wurden 44 g (0,25 Mol) IV unter Rühren zugetropft. Durch Destillation wurden Äther und  $POCl_3$  abgetrennt und 31,7 g (65%) III vom  $K_{P_{1,5}}$  84–85° gewonnen.

$C_8H_{15}ClOS$  (194,73) ber.: C 49,34; H 7,76; S 16,47; Cl 18,20;  
gef.: C 49,35; H 7,68; S 16,25; Cl 19,55;  
 $n_D^{20}$  1,4943;  $d_4^{20}$  1,089.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: orangegelbe Nadeln vom Schmp. 93–94° (Äthanol).

**[3-Oxypropyl-(1)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (IV)****A. Aus Allylalkohol und 2-Mercaptopentanon-(3)**

I: 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 29 g (0,5 Mol) Allylalkohol und 500 mg Benzoylperoxyd wurden 8 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt und destilliert. 71,8 g (81%) IV vom  $K_{P_1}$  125–127° konnten gewonnen werden.

$C_8H_{16}O_2S$  (176,28) ber.: C 54,51; H 9,14; S 18,19;  
gef.: C 54,68; H 9,08; S 18,08;  
 $n_D^{20}$  1,4924,  $d_4^{20}$  1,050.

II: 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 29 g (0,5 Mol) Allylalkohol und 1,7 g  $K_2CO_3$  wurden 3 Stunden lang unter Rühren auf 60—70° erhitzt, das Gemisch filtriert und destilliert. 27,9 g (96%) Allylalkohol und 8,8 g (15%) 2-Mercaptopentanon-(3) wurden neben höher siedenden schwefelhaltigen Produkten zurückgewonnen. Während der Destillation trat starke  $H_2S$ -Entwicklung auf.

#### B. Aus 1-Chlorpropanol-(3) und 2-Mercaptopentanon-(3)

Zu 7,6 g (0,33 Gr.-Atom) Natrium in 200 ml absolutem Äthanol wurden 39,4 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und danach 31,5 g (0,33 Mol) 1-Chlorpropanol-(3) zugetropft, das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, filtriert und destilliert. 53,1 g (90,3%) IV vom  $K_{p1}$  125—127° wurden erhalten.

$C_8H_{16}O_2S$  (176,28) ber.: C 54,51; H 9,14; S 18,19;  
gef.: C 54,67; H 9,14; S 18,30  
 $n_D^{20}$  1,4924  $d_4^{20}$  1,050.

#### C. Durch Verseifung des [3-Acetoxypropyl-(1)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfides(V)

40,5 g V wurden mit 200 ml 20proz. Kalilauge 2 Stunden zum Sieden erhitzt. 19,7 g (60%) IV vom  $K_{p1}$  125—126° konnten durch Ausäthern und Destillation der Ätherschicht erhalten werden.

$C_8H_{16}O_2S$  (176,28) ber.: C 54,51; H 9,14;  
gef.: C 54,88; H 9,15  
 $n_D^{20}$  1,4921.

### [3-Acetoxypropyl-(1)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (V)

#### A. Aus IV und Essigsäureanhydrid

44 g (0,25 Mol) IV, 51 g (0,5 Mol) Essigsäureanhydrid und 4,1 g (0,05 Mol) Na-acetat wurden 1 Stunde unter Rückflußkühlung erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 48,9 g (90%) V vom  $K_{p1}$  112—113°.

$C_{10}H_{18}O_3S$  (218,32) ber.: C 55,01; H 8,31; S 14,69;  
gef.: C 55,02; H 8,49; S 14,67  
 $n_D^{20}$  1,4731  $d_4^{20}$  1,053

2,4-Dinitrophenylhydrazon: orangefarbene Nadeln vom Schmp. 91—92° (Äthanol).

#### B. Aus Allylacetat und 2-Mercaptopentanon-(3)

59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 150 g (1,5 Mol) Allylacetat und 500 mg Benzoylperoxyd wurden 12 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt und dann noch 10 Stunden stehen gelassen. 66,4 g (61%) V wurden gewonnen.  $K_{p1}$  112—113°.

$C_{10}H_{18}O_3S$  (218,32) ber.: C 55,01; H 8,31; S 14,69;  
gef.: C 55,25; H 8,36; S 14,82  
 $n_D^{20}$  1,4731  $d_4^{20}$  1,053.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: orange Nadeln vom Schmp. 91—92° (Äthanol). Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von V A: 91—92°.

**[3-Benzoyloxypropyl-(1)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (VI)**

Zu 16,8 g Benzoylchlorid und 20 g Pyridin wurden 21 g IV zugetropft, das Gemisch mit Äther versetzt und mit HCl, NaOH und Wasser gewaschen. 28,2 g (84%) VI vom  $K_{p_1}$  174–175° wurden gewonnen.

$C_{15}H_{20}O_3S$  (280,39) ber.: C 64,26; H 7,19; S 11,42;  
gef.: C 64,29; H 7,11; S 11,58  
 $n_D^{20}$  1,5313  $d_4^{20}$  1,103.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: orangegelbe Nadeln vom Schmp. 101–102°.

**2-Methyl-2-[1-oxopropyl]-5-phenyl-tetrahydrothiophen (VII)****A. Aus Zimtalkohol und 2-Mercaptopentanon-(3)**

I: Aus 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 134 g (1 Mol) Zimtalkohol und 500 mg Benzoylperoxyd wurden nach 14stündigem Erwärmen auf siedendem Wasserbad 4,7 g (4%) VII vom  $K_{p_1}$  130–135° neben viel Polymerprodukten gewonnen.

II: 118 g (1 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 67 g (0,5 Mol) Zimtalkohol und 500 mg Benzoylperoxyd wurden 6 Stunden auf 165° erhitzt und das Gemisch destilliert. Neben Polymerprodukten konnten 38,4 g (16%) VII vom  $K_{p_1}$  127–135° erhalten werden.

$C_{14}H_{18}OS$  (234,36) ber.: C 71,75; H 7,74; S 13,68;  
gef.: C 71,86; H 7,69; S 13,97

Mol.-Gew. gef.: 229 (Benzol)  $n_D^{20}$  1,5603  $d_4^{20}$  1,081.

III: 39,4 g (0,33 Mol) [2-Mercaptopentanon-(3), 44,7 g (0,33 Mol)] Zimtalkohol und 3,4 g  $K_2CO_3$  in 60 ml Benzol wurden 3 Stunden lang bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Danach wurde der Katalysator abfiltriert und das Filtrat destilliert. Nach Absieden des Benzols trat heftige Zersetzung unter  $H_2S$ -Entwicklung ein, und es entstand ein klares rotbraunes Harz.

**B. Aus 1-Phenyl-1-chlorpropanol-(3) und 2-Mercaptopentanon-(3)**

Zu 11,5 g (0,5 Gr.-Atom) Natrium in 250 ml absolutem Äthanol wurden 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und danach 85,3 g (0,5 Mol) 1-Phenyl-1-chlorpropanol-(3) langsam zugetropft, das Gemisch eine Stunde gerührt und 45 Minuten zum Sieden erhitzt, filtriert und destilliert. Es wurden so 99% VII von  $K_{p_1}$  135–137° gewonnen.

$C_{14}H_{18}OS$  (234,36) ber.: C 71,75; H 7,74; S 13,68;  
gef.: C 71,86; H 7,74; S 14,00.

Mol.-Gew. gef.: 232 (Benzol)  $n_D^{20}$  1,5703  $d_4^{20}$  1,042

2,4-Dinitrophenylhydrazon: orangefarbene Nadeln vom Schmp. 114–115° (Äthanol).

**Allylamin und 2-Mercaptopentanon-(3) (VIII und IX)**

I: 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 250 mg Benzoylperoxyd wurden auf –15° gekühlt und 28,5 g (0,5 Mol) Allylamin zugetropft, das Gemisch bei 0° 8 Stunden gerührt, mit 150 ml Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers schieden sich 18,1 g (23%) IX in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 91–93° (Äther) ab. Die Mutterlauge wurde destilliert. 37,8 g (48%) gingen beim  $K_{p_1}$  45–47° über (VIII).

II: 28,5 g (0,5 Mol) Allylamin wurden bei 0° zu 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 4,6 g  $K_2CO_3$  getropft und 14 Stunden bei 0° gehalten. Das Gemisch wurde mit 150 ml Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers schieden sich 14 g

(18%) IX vom Schmp. 91–93° (Äther) ab. Die Destillation der Mutterlauge gab 28,5 g (36%) VIII vom  $K_{P_1}$  45–47°.

III: Stoffmengen wie bei II, jedoch wurde das Allylamin während 8 Stunden zu dem Mercaptopentanon getropft und noch 12 Stunden bei 0° gehalten. Ausbeute an VIII: 41,5 g (53%) vom  $K_{P_1}$  45–47°, Ausbeute an IX: 10 g (13%) Kristalle vom Schmp. 91 bis 93° (Äther).

VIII  $C_8H_{15}NS$  (157,28) ber.: C 61,09; H 9,61; N 8,90; S 20,39;  
gef.: C 60,85; H 9,58; N 9,02; S 20,25.

Mol-Gew. gef.: 160 (Benzol)  $n_D^{20}$  1,4943  $d_4^{20}$  0,968.

IX  $C_{16}H_{30}N_2S_2$  (314,56) ber.: C 61,09; H 9,61; N 8,90; S 20,39;  
gef.: C 61,40; H 9,61; N 9,02; S 20,50.

Mol-Gew. gef.: 261 (Dioxan) 257 (Benzol).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Oktober 1959.