

Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen. XXIII<sup>1)</sup>

**Einwirkung von elementarem Schwefel  
auf Methylcyclohexan, Methylcyclohexen und Toluol  
Tetramethylen-trithion und Benzo-trithion**

Von R. MAYER, E. HOFFMANN<sup>2)</sup> und J. FAUST

**Inhaltsübersicht**

Die Schwefelung von Toluol und seinen Hydrierprodukten wurde spektroskopisch und mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie bzw. der Gaschromatographie verfolgt. Trithione bilden sich aus Olefinen und elementarem Schwefel bereits bei 130°. Die Überführung von Methylcyclohexen in Benzotrithion verläuft über die Stufe des Tetramethylen-trithions. Toluol reagiert unter Krackbedingungen bei kurzem Verweilzeiten mit elementarem Schwefel zu Benzotrithion.

Bei erhöhten Temperaturen dehydriert und oxydiert elementarer Schwefel Kohlenwasserstoffe, wobei Schwefelwasserstoff entsteht und ein Teil des Schwefels als Heteroatom eingebaut werden kann, bzw. durch Substitution Thiole, Sulfide oder Thione ausbildet. Die Endprodukte der Schwefelung sind von der Struktur der Kohlenwasserstoffe, der Umsetzungstemperatur und der Verweilzeit abhängig. Neben Schwefelkohlenstoff und Thiophenen werden häufig bei derartigen Reaktionen Trithione beobachtet, und zwar dann, wenn im Kohlenwasserstoff ein 3-Kohlenstoffsystem vorgebildet ist<sup>3)</sup>. Der Mechanismus dieser teilweise technisch bedeutungsvollen Reaktionen ist trotz intensiver Bearbeitung noch weitgehend spekulativ. Man vergleiche in diesem Zusammenhang die Zusammenfassung von W. A. PRYOR<sup>4)</sup>, die mit ihren 1174 Literaturzitaten einen Zugang in die einschlägigen Arbeiten ermöglicht.

Im folgenden berichten wir über die thermische Schwefelung von Toluol, Methylcyclohexen-(1) und Methylcyclohexan unter dem Gesichtspunkt der Dehydrierung und der Trithionbildung.

<sup>1)</sup> XXII. Mitt.: R. MAYER u. H. BERTHOLD, Z. Chem. **3**, 310 (1963).

<sup>2)</sup> Teilweise aus Diplomarbeit. Technische Universität, Dresden 1963.

<sup>3)</sup> Zum Beispiel B. BÖTTCHER u. A. LÜTTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).

<sup>4)</sup> W. A. PRYOR, Mechanisms of Sulfur Reactions, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, San Francisco, Toronto, London 1962.



Literaturangaben<sup>5)</sup> zu sein, doch ergab sich aus anderen Untersuchungen unseres Arbeitskreises über Trithione deren Labilität bei längerer Hitzeeinwirkung, insbesondere bei Gegenwart von Schwefel. Wir hatten aber vor einigen Jahren beschrieben, daß man organische Verbindungen sehr einfach bei höheren Temperaturen im Reagenzglas schwefeln kann, wenn man die Substanz mit Schwefel überschichtet und dann, von oben beginnend, mit freier Flamme pyrolysiert. Nach diesem primitiven, aber offensichtlich wegen der kurzen Verweilzeiten bei flüchtigen Verbindungen sehr leistungsfähigen Verfahren konnten wir neuartige labile Schwefelverbindungen zugänglich machen<sup>7)</sup>.

Unter diesen Bedingungen (etwa 400°, Verweilzeit < 1 s) reagierte Toluol nun eindeutig zum Benzotrithion (I). Da keine anderen Trithione und insbesondere auch kein Grundtrithion auftraten, konnte I nur aus dem Toluol entstanden sein. Die Ausbeute an I liegt zwar bei diesem Verfahren unter 1% d. Th. bezogen auf Toluol, kann aber im Kreislauf gesteigert werden. Es ist dies der erste Fall, daß ein einfacher Methylaromat durch Schwefelung in ein Trithion übergeführt werden konnte.

Abgesehen von den theoretischen Folgerungen erscheint uns diese Bildungsweise der kondensierten aromatischen Trithione auch im Hinblick auf die Bearbeitung schwefelhaltiger Erdöle von Interesse.

### Schwefelung von Methylcyclohexen-(1)

Bei den drei isomeren Methylcyclohexenen interessierte besonders die Schwefelung des Methylcyclohexens-(1), da Verbindungen mit Allylstruktur in guten Ausbeuten Trithione ergeben<sup>8)</sup>. Methylcyclohexen-(1) wurde als gaschromatographisch einheitliche Verbindung eingesetzt. Beim drucklosen Erhitzen des Methylcyclohexens mit Schwefel steigt die Temperatur langsam vom Siedepunkt des Olefins (110°) auf etwa 205° an, obwohl sich noch etwa ein Drittel des viel tiefer siedenden „Lösungsmittels“ bzw. dessen Dehydrierungsprodukt Toluol im Reaktionsgemisch befinden. Auf diese Weise wurde schon früher<sup>9)</sup> nach der Aufarbeitung über das HgCl<sub>2</sub>-Addukt in mäßiger Ausbeute Benzotrithion (I) isoliert. Es galt als feststehend, daß als unterste Grenze für die Trithionbildung aus Olefinen 170° anzusehen sind<sup>10)</sup>. Bei der Umsetzung von Methylcyclohexen-(1) mit Schwefel in Gegenwart von

7) Vgl. z. B. R. MAYER u. P. FISCHER, Chem. Ber. **95**, 1307 (1962).

8) A. LÜTTRINGHAUS, H. B. KÖNIG u. B. BÖTTCHER, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948); A. LÜTTRINGHAUS u. W. CLEVE, Liebigs Ann. Chem. **575**, 112 (1952).

9) N. LOZACH u. L. LEGRAND, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **232**, 2330 (1951).

10) N. KHARASCH, Organic Sulfur Compounds, Pergamon Press (Oxford, London, New York, Paris) 1961.

Aminen bei 140° wurden nur 1-Methylcyclohexyl-mercaptan und seine Folgeprodukte, nicht aber ein Trithion isoliert<sup>11)</sup>.

Nach unseren Untersuchungen setzt die Trithionbildung aus Methylcyclohexen-(1) und Schwefel bereits bei 130° ein, wobei auch schon in erheblichem Ausmaße Toluol entsteht. Nicht Benzotrithion (I) ist aber das Schwefelungsprodukt, sondern dessen Hydroverbindung Tetramethylentrithion (II). II ist gegen Schwefel bis etwa 180° beständig. Erst oberhalb 180° wird es, dann allerdings rasch, zu I dehydriert. Cyclohexan selbst und seine Homologen werden erst ab 200° durch Schwefel aromatisiert<sup>12)</sup>. Präparativ nimmt man die Dehydrierung von II am besten in Dimethylphthalat zwischen 200° und 220° vor, da hierbei quantitative Umsetzung erfolgt.

Es ist damit die Frage entschieden, über welche Zwischenstufe Methylcyclohexen-(1) mit Schwefel zu Benzotrithion reagiert: Tetramethylentrithion ist das eigentliche Zwischenprodukt, dessen Bildungsweise aber offenbleiben muß<sup>8)</sup>. Das durch Dehydrierung von Methylcyclohexen ebenfalls entstandene Toluol vermag unter diesen Bedingungen, wie oben ausgeführt, noch nicht zu reagieren.

### Schwefelung von Methylcyclohexan

Cycloalkene werden in der Regel viel leichter durch Schwefel angegriffen und dehydriert als Cycloalkane<sup>12)</sup>. Die Lage der Doppelbindung ändert daran nichts, beeinflußt allerdings die Absolutwerte der Dehydrierungsgeschwindigkeit stark<sup>13)</sup>. Methylcyclohexan setzt sich auch nach vielen Stunden weder beim Siedepunkt (101°) noch im Einschlußrohr oder Autoklaven bei 150° mit Schwefel um. Erst oberhalb 160°, also etwa 30° höher als beim Methylcyclohexen-(1), lassen sich neben Toluol und Ausgangskohlenwasserstoff das Tetramethylentrithion (II) und das Benzotrithion (I) nachweisen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Verhältnis zugunsten des Benzotrithions (I). Oberhalb 200° sind nach 48stündigem Erhitzen neben unumgesetztem Methylcyclohexan nur noch Toluol und Benzotrithion (I) vorhanden. II wird offensichtlich auch in dem hier vorliegenden Lösungsmittelgemisch bei 200° vollständig zu I dehydriert.

Daß sich Methylcyclohexan schon ab 170° mit Schwefel umsetzt, ist neuartig und überraschend, da nach der Literatur<sup>12)</sup> diese Systeme bis 200° gegen Schwefel völlig stabil sein sollten.

---

<sup>11)</sup> C. G. MOORE u. R. W. SAVILLE, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2089.

<sup>12)</sup> Vgl. A. S. BRAUN u. B. V. JOFFE, C. A. **43**, 5376e (1949).

<sup>13)</sup> A. W. WETKAMP, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3430 (1959).

## Beschreibung der Versuche

### Durchführung der Säulenchromatographie

Es wird mit neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Aktivitätsstufen 1—4 gearbeitet. Als Laufmittel dient Cyclohexan/Benzol im Verhältnis 7 : 1.

### Durchführung der Dünnschichtchromatographie<sup>14)</sup>

Es wird unter Standardbedingungen gearbeitet<sup>15)</sup>. Hält man die nachfolgenden Angaben ein, ergeben sich gut reproduzierbare  $R_f$ -Werte:

Platte  $5 \times 15$  cm, Trennstrecke 10 cm, Kammersättigung, aufsteigende Trenntechnik, Kieselgel G nach Stahl, Schichtdicke 250  $\mu$ , Fließmittel Benzol/Petroläther im Verhältnis 1 : 1, relative Luftfeuchtigkeit 60%. Man trocknet die Platte zunächst an der Luft, dann 30 Minuten bei 125°. Als Testgemisch werden Indophenol (1), Sudanrot (4), Buttergelb (19) und trans-Azobenzol (61) verwendet. (In Klammern  $R_f \times 100$ .) Man erhält folgende Werte ( $R_f \times 100$ ):

Tetramethylentrithion (II)	33
Benzotrithion (I)	58

### Benzotrithion (I)

#### a) aus Toluol

Jeweils 0,25 g Toluol werden in einem kurzen Reagenzglas mit 1 g Schwefelblüte überschichtet und, von oben beginnend, mit freier Flamme pyrolysiert. Die übergehenden Dämpfe kondensiert man in einem 2-l-Kolben. Nachdem insgesamt 6 g Toluol umgesetzt sind, wird das im Kolben befindliche Sublimat mit Methanol extrahiert.

Die quantitative UV-spektrographische Messung ergab einen Gehalt an I von etwa 0,006 g (0,05% d. Th.).

#### b) aus Methylcyclohexan

4 g Methylcyclohexan und 10 g Schwefel werden im Bombenrohr 48 Stunden auf 200° erhitzt. Durch Säulenchromatographie des Abdampfrückstandes läßt sich I isolieren.

#### c) aus Tetramethylentrithion (II)

1 g II und 1 g Schwefel werden in 30 cm<sup>3</sup> Phthalsäuredimethylester 4 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. I wird wie unter b) isoliert. Ausbeute nahezu quantitativ.

Das nach a)—c) gewonnene I wurde spektroskopisch mit authentischem Material<sup>16)</sup> verglichen.  $\lambda_{\text{max}}^{[\text{m}\mu]}$  (log  $\epsilon$ ) in Cyclohexan: 224 (4,02), 245 (4,06), 284 (4,15), 308 (3,75), 320 (3,75), 429 (3,85), 488 (3,88).

### Tetramethylentrithion (II)

#### a) aus Methylcyclohexan

33 g Methylcyclohexan(-1) und 60 g Schwefel werden unter Rückfluß erhitzt. Die Temperatur des Gemisches bleibt zunächst bei 119—120° konstant und steigt dann kontinuier-

<sup>14)</sup> Einzelheiten in l. c.<sup>2)</sup>. Vgl. l. c.<sup>6)</sup>.

<sup>15)</sup> E. STAHL, Dünnschichtchromatographie, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1962.

<sup>16)</sup> F. S. FOWKES u. E. W. McCLELLAND, J. chem. Soc. [London] 1941, 187.

lich an. Sobald die Innentemperatur  $170^\circ$  erreicht hat, unterbricht man die Reaktion. Nach dem UV-Spektrum ist nur Tetramethylentrithion und noch kein Benzotrithion (I) entstanden. Die Aufarbeitung des Gemisches kann wie bei der Darstellung des Benzotrithions<sup>9)</sup> vorgenommen werden.

#### b) aus Methylcyclohexan

4 g Methylcyclohexan und 10 g Schwefel werden im Bombenrohr 48 Stunden auf  $170^\circ$  erhitzt. Es entstehen etwa gleiche Mengen an I und II. Das Tetramethylentrithion (II) wird chromatographisch (s. oben) vom Benzotrithion (I) getrennt.

Das nach a) und b) gewonnene II wurde spektroskopisch mit authentischem Material<sup>17)</sup> verglichen.  $\lambda_{\max}^{[m\mu]}$  (log  $\epsilon$ ) in Cyclohexan: 229 (3,93) 249 (3,88), 275 (3,76), 3,27 (3,83), 411 (3,93).

### Bildung von Toluol

#### a) aus Methylcyclohexen-(1)

Bei der Darstellung von II (Methode a) läßt sich im rückfließenden Destillat mit Hilfe der Gaschromatographie Toluol nachweisen, sobald die Innentemperatur der Mischung  $130^\circ$  erreicht hat. Nachdem die Temperatur des Gemisches einige Stunden bei  $205^\circ$  konstant war, ist alles Methylcyclohexen umgesetzt. Das Hauptprodukt ist unter diesen Bedingungen Toluol.

#### b) aus Methylcyclohexan

Erhitzt man Methylcyclohexan mit Schwefel unter den oben angegebenen Bedingungen im Bombenrohr, läßt sich ab  $180^\circ$  Toluol gaschromatographisch nachweisen. Oberhalb  $180^\circ$  steigt die Toluolmenge rasch an.

---

<sup>17)</sup> J. FABIAN, K. GEWALD u. R. MAYER, Angew. Chem. **75**, 90 (1963).

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1963.