

Organische Schwefelverbindungen. 63¹⁾

Zur Chemie des Thiocyclohexanons

Von JOHANNES MORGENSTERN²⁾ und ROLAND MAYER

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Das tiefrote, leicht polymerisierende monomere Thiocyclohexanon (Ia) steht im Gleichgewicht mit dem stabileren Enthiol Ib, das durch Destillation des Tautomerengemisches I nahezu rein anfällt. Für Folgereaktionen ist es belanglos, ob man von Ia oder Ib ausgeht. Elektrophile Agenzien greifen I ausschließlich am Schwefel an und führen zu S-substituierten Cyclohexen-(1)-yl-mercaptanen. Nucleophile Partner geben mit I Produkte, die vorwiegend denen des Cyclohexanons entsprechen, sich in der Regel aber unkatalysiert bilden. Die Thiocarbonylgruppe in Ia ist reaktiver als das Carbonyl im Cyclohexanon; andererseits sind die im Cyclohexanon carbonylbenachbarten Methylengruppierungen wesentlich reaktiver als die des Thiocyclohexanons Ia.

Reines, monomeres Thiocyclohexanon (I) ist erst seit kurzem zugänglich³⁾ und in beliebigen Mengen leicht darstellbar. Für dessen Synthesen haben sich vor allem die katalytische Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus dem geminalen Dithiol II bei 200 °C⁴⁾ und die Thermolyse des sich aus II und Cyclohexyliden-malonsäuredinitril glatt bildenden Adduktes III⁵⁾⁶⁾ bewährt.

¹⁾ Die bisherige Reihe „Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen“ (59. Mittel.: R. MAYER, St. SCHEITHAUER u. D. KUNZ, Chem. Ber. **99**, 1393 (1966); 60. Mittel.: A. R. KATRITZKY, R. MAYER, J. MORGENSTERN u. M. J. SEWELL, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5953) wird mit der 61. Mittel. [S. BLEISCH u. R. MAYER, Chem. Ber. **99**, 1771 (1966)] als Reihe „Organische Schwefelverbindungen“ weitergeführt. 62. Mittel.: R. MAYER, R. KECK u. H.-D. EILHAUER, Z. Chem. **6**, 108 (1966).

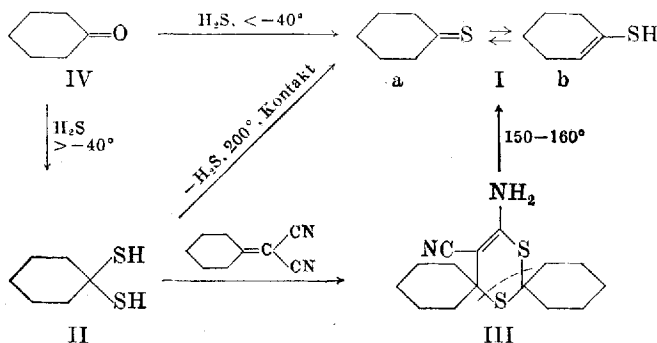
²⁾ J. MORGENSTERN, Teil der Dissertation, TU Dresden 1965.

³⁾ Vgl. R. MAYER, J. MORGENSTERN u. J. FABIAN, Angew. Chem. **76**, 157 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 277 (1964).

⁴⁾ S. BLEISCH u. R. MAYER, Chem. Ber. **99**, 1771 (1966).

⁵⁾ R. MAYER u. J. JENTZSCH, Angew. Chem. **74**, 292 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 217 (1962).

⁶⁾ J. JENTZSCH u. R. MAYER, J. prakt. Chem. [4] **18**, 211 (1962).



Wie in unserem Arbeitskreis gezeigt werden konnte⁷⁾, entsteht Thiocyclohexanon (I) bei der sauer katalysierten Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyclohexanon (IV)⁸⁾ nur unterhalb -40°C , während oberhalb -40°C vor allem das geminale Dithiol II gebildet wird⁷⁾. Auch bei der basenkatalysierten Einwirkung von H_2S auf IV fällt vor allem das geminale Dithiol II und nur untergeordnet I an⁸⁾⁹⁾.

Bei den früher als Thiocyclohexanon (I) angesehenen Produkten handelt es sich überwiegend um II bzw. um stark mit II verunreinigtes I³⁾⁹⁾¹⁰⁾. Da II und I aber in vielen Fällen zu den gleichen Folgeprodukten führen, bedürfen die früheren Angaben in der Literatur [z. B. die von D. C. SEN¹¹⁾¹²⁾, der sich schon vor 30 Jahren intensiv mit dieser Stoffklasse beschäftigt hat] nur einer Korrektur bezüglich des Ausgangsproduktes.

Im folgenden berichten wir ausführlicher über die Chemie des monomeren Thiocyclohexanons (I), dessen Handhabung wegen seines noch in größter Verdünnung durchdringenden Geruches eine gewisse Vorsicht verlangt. Für den Normalfall ist ausreichend, Abgase, Abwässer (Wasserstrahlpumpe!) und Geräte mit Kaliumpermanganat zu behandeln.

Polymerisationsbestreben und Enthiolisierung

Frisch gewonnenes Thiocyclohexanon (I) verliert beim Aufbewahren seine tiefrote Farbe und wird viskoser. Dies ist vor allem auf eine Polymerisation zurückzuführen, die u. U. sehr rasch unter Erwärmung eintreten kann

⁷⁾ S. BLEISCH u. R. MAYER, Chem. Ber., im Druck.

⁸⁾ J. JENTZSCH, J. FABIAN u. R. MAYER, Chem. Ber. **95**, 1764 (1962).

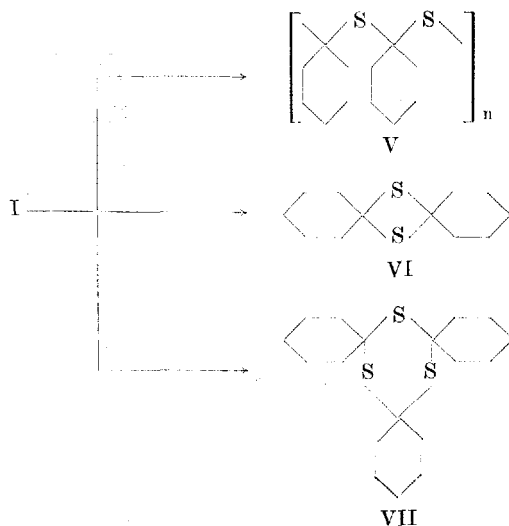
⁹⁾ R. MAYER, G. HILLER, M. NITZSCHKE u. J. JENTZSCH, Angew. Chem. **75**, 1011 (1963); Angew. Chem. internat. Edit., **2**, 370 (1963).

¹⁰⁾ M. J. JANSSEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 464 (1960).

¹¹⁾ D. C. SEN, Sci. and Cult. **1**, 582 (1936); Chem. Zbl. **1936**, II, 972.

¹²⁾ D. C. SEN, J. Indian chem. Soc. **13**, 268 (1936); Chem. Zbl. **1936**, II, 3414.

[vgl. I. c. 2)] und u. a. neben V zu einem Dimeren führt¹³⁾, für das wir kürzlich die 4-Ringstruktur VI sichern konnten¹³⁾.



Das lange bekannte trimere Thiocyclohexanon¹¹⁾¹²⁾¹⁴⁾¹⁵⁾, das sich als substituiertes 1,3,5-Trithian (VII) aus I in Gegenwart saurer Katalysatoren bildet (besonders rasch aus Lösungen von I in stärker polaren Lösungsmitteln), tritt bei der Selbstpolymerisation nicht auf.

Das Stabilisierungsbestreben der Thiocarbonylgruppe in Ia macht sich auch in der Enthiolisierung zu Ib bemerkbar. Nahezu reines farbloses und monomeres Enthiol Ib ist zu erhalten, wenn das frisch gewonnene tiefrote Tautomerengemisch I sofort destilliert wird. Das farblose Enthiol Ib ist im Gegensatz zu I längere Zeit monomer haltbar.

Während sich die physikalischen Daten von Ia und Ib beträchtlich unterscheiden, ist es für die nachfolgend zu beschreibenden chemischen Umsetzungen belanglos, ob man von Ia oder Ib ausgeht bzw. das der Gleichgewichtseinstellung zugrunde liegende Gemisch I einsetzt.

Die Einwirkung elektrophiler Agenzien

Thiocyclohexanon (I) bildet leicht Metallsalze des Typs VIIIa. Die Alkalisalze lassen sich bequem durch Einwirkung äthanolischen Alkalihydroxids auf eine ätherische Lösung von I erhalten. Das besonders für Folgereaktionen geeignete Kalium-Thioenolat (VIIIa: Me = K) kristallisiert in

¹³⁾ A. R. KATRITZKY, R. MAYER, J. MORGENSTERN u. M. J. SEWELL, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5953.

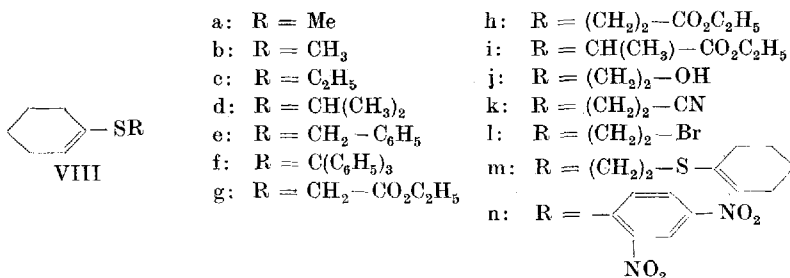
¹⁴⁾ E. FROMM, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2090 (1927).

¹⁵⁾ P. C. RÁY, Nature [London] **134**, 1010 (1934); Chem. Zbl. **1935**, I, 1557.

farblosen Blättchen, die relativ leicht hydrolysieren und beim Erhitzen mit Wasser in Cyclohexanon übergehen.

Schwermetallsalze, so das gelbe Bleisalz und das gelbe Quecksilbersalz, sind relativ instabil und zersetzen sich bald unter Schwarzfärbung.

Alkylierung und Arylierung: Thiocyclohexanon I liefert mit Alkylhalogeniden nur wenig Thioäther VIII (R = Alkyl). Statt dessen entstehen erhebliche Mengen des Trithians VII, da der freiwerdende Halogenwasserstoff nicht sofort abgefangen werden kann. Es ist daher von präparativem Interesse, daß sich die leicht aus I und Alkali darstellbaren Alkalisalze VIIIa glatt mit den verschiedensten Alkylhalogeniden zu S-alkylierten Ib umsetzen. Im Versuchsteil sind die Synthesen der Typen VIIIc—VIII n näher beschrieben.



Die Bildungstendenz der Thioäther VIII nimmt vom primären über das sekundäre zum tertiären Halogenid hin ab.

Alkyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfide (VIII: R = Alkyl) entstehen auch bei der Umsetzung von I in absolut ätherischem Medium mit Diazoalkanen²⁾¹³⁾¹⁶⁾.

Die niederen Alkyl-cyclohexenyl-sulfide des Typs VIII sind farblose, widerwärtig riechende Flüssigkeiten von beachtlicher Stabilität gegenüber Basen. In Gegenwart von Säuren hydrolysieren sie beim Erhitzen zu Cyclohexanon und dem jeweiligen Mercaptan.

Aus reaktionsfähigen Dihalogeniden, wie 1,2-Dibrom-äthan, sind je nach den Molverhältnissen sowohl Mono-(VIII l) als auch Disubstitutionsprodukte (VIII m) zu erhalten.

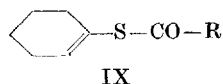
In Gegenwart von Alkali reagiert Thiocyclohexanon (I) auch glatt mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol zu VIII n. Dieser Thioäther war schon früher¹⁷⁾ als Umsetzungsprodukt des Thiocyclohexanons mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol be-

¹⁶⁾ G. WENSCHUH, Dissertation, TU Dresden 1965.

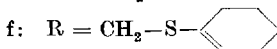
¹⁷⁾ Y. NOMURA u. Y. TAKEUCHI, Sci. Pap. Coll. gen. Educat., Univ. Tokyo 11, 183 (1961); Chem. Abstr. 58, 4433 (1963).

schrieben. Es konnte aber gezeigt werden^{8) 18) 19)}, daß die Verfasser kein I, sondern das Dithiol II einsetzen, das sich demnach ebenso wie I verhält²⁰⁾.

Auch die Acylierung des Thiocyclohexanons (I) führt ausschließlich zu S-acylierten Produkten der Struktur IX, die bequem aus dem Kaliumsalz VIIIa und entsprechenden Säurehalogeniden synthetisierbar sind. Der Versuchsteil enthält die mit Chlorameisensäure-äthylester, Benzoylchlorid, Diphenylacetylchlorid und Chloracetylchlorid dargestellten IX b–IX e.

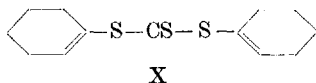


- a: R = CH₃
 b: R = O–C₂H₅
 c: R = C₆H₅
 d: R = CH(C₆H₅)₂
 e: R = CH₂–Cl

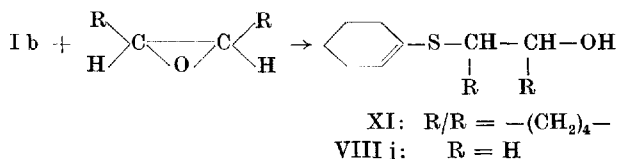


Die schon von SEN^{11) 12)} beschriebene Acetylverbindung IXa haben wir aus I und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat gewonnen.

Das aus Chloracetylchlorid und VIIIa resultierende Chlorid IXe vermag mit weiterem Kaliumsalz VIIIa zu IXf zu reagieren, das auch stets Nebenprodukt bei der Synthese von IXe ist. In gleicher Weise wie Carbonsäurehalogenide reagieren Thiocarbonylsäurehalogenide mit dem Kaliumsalz VIIIa. Der Versuchsteil enthält als Beispiel die Umsetzung von Thiophosgen mit VIIIa, bei der der symmetrische Trithiokohlensäureester X in 47proz. Ausbeute gebildet wird.



Von präparativem Interesse ist weiterhin die Alkylierung des Thiocyclohexanons (I) mit Epoxiden, Episulfiden und Äthylenimin. Ebenso wie ein Mercaptan addiert sich die Enthiolform (Ib) des Thiocyclohexanons an Epoxide zu β -Hydroxyalkyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfiden des Typs XI, die zu mannigfaltigen Umsetzungen befähigt sind.

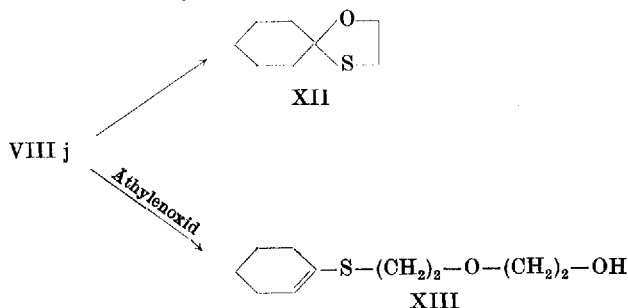


¹⁸⁾ C. DJERASSI u. B. TURSCH, J. org. Chemistry **27**, 1041 (1962).

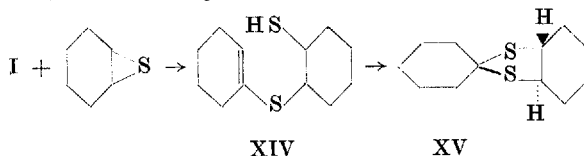
¹⁹⁾ M. DEMUYNCK u. J. VIALLE, Bull. Soc. chim. France **1962**, 2126.

²⁰⁾ Vgl. die analogen Verhältnisse beim 1,3-Diphenylpropan-2,2-dithiol: E. CAMPAIGNE u. B. E. EDWARDS, J. org. Chemistry **27**, 4488 (1962).

So unterliegt VIII j in Gegenwart von Säuren einer Cycloaddition, wobei das schon bekannte²¹⁻²³) und übrigens auch über das geminale Dithiol II herstellbare²⁴) 2,2-Pentamethylen-1,3-oxathiolan (XII) entsteht.

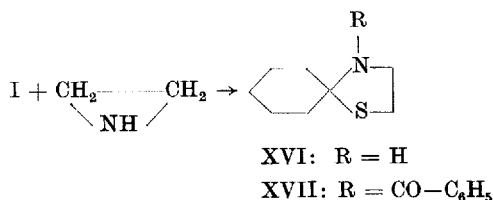


Überschüssiges Äthylenoxid reagiert mit VIII j weiter zu Produkten der Struktur XIII. Über Einzelheiten vgl. l. c. ²⁾. Primärprodukt der Reaktion zwischen Cyclohexensulfid und Thiocyclohexanon (I) ist 2-Mercaptocyclohexyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (XIV), das sich nach einiger Zeit in 2,2-Pentamethylen-trans-4,5-tetramethylen-1,3-dithiolan (XV) umwandelt.



XV konnte von uns auch aus trans-1,2-Dimercaptocyclohexan und Cyclohexanon synthetisiert werden¹³).

Äthylenimin setzt sich mit Thiocyclohexanon (I) glatt zu 2,2-Pentamethylen-1,3-thiazolidin (XVI) um, dessen Strukturbeweis sich durch den Vergleich mit authentischem Material²⁴⁻²⁷) und der Benzoylierung von XVI zu XVII ergab.



²¹⁾ E. D. BERGMANN, D. LAVIE u. S. PINCHAS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5662 (1951).

²²⁾ C. DJERASSI u. M. GORMAN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3704 (1953).

²³⁾ A. C. COPE u. EU. FARKAS, J. org. Chemistry **19**, 385 (1954).

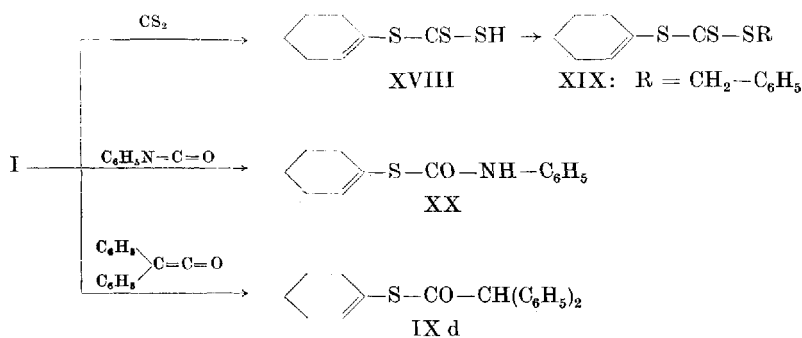
²⁴⁾ J. JENTZSCH, Dissertation, TU Dresden 1963.

²⁵⁾ H. BESTIAN, Liebigs Ann. Chem. **566**, 210 (1950), s. auch DRP. 747733 (1944); Chem. Zbl. **1945**, I, 952.

²⁶⁾ Ss. W. ZUKERMAN, Ukrain. chem. J. **19**, 523 (1953).

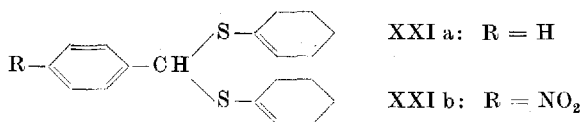
²⁷⁾ E. D. BERGMANN u. A. KALUSZYNER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 289 (1959).

Von den zahlreichen in unserem Arbeitskreis mit I durchgeführten Alkylierungs- bzw. Acylierungsreaktionen seien noch dessen Addition an Schwefelkohlenstoff (wobei XVIII bzw. nach der Alkylierung XIX resultiert), die Anlagerung von I an Phenylisocyanat (die zu dem beim Erhitzen wieder in die Ausgangskomponenten spaltenden Ester XX führt) und die Umsetzung von I mit Diphenylketen erwähnt, wobei der Ester IXd entsteht, der auch aus dem Kaliumsalz VIIIa und Diphenylacetylchlorid zugänglich ist.



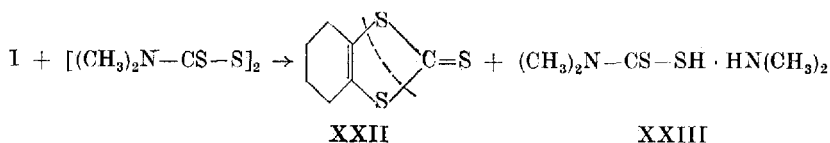
Im Gegensatz zum Cyclohexanon zeigt Thiocyclohexanon (Ia) keinerlei Aktivität an den der Thiocarbonylgruppe benachbarten Methylengruppierungen. So erhält man bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Ia bzw. I in Gegenwart von Alkalien auch keine Benzalverbindung.

Im sauren Gebiet addiert und kondensiert sich I als Enthiol Ib nur wie ein Mercaptan an die Aldehydgruppe und bildet das Mercaptal XXI.



Daneben fallen die entsprechenden Dibenzal-cyclohexanone an, die nach unseren experimentellen Befunden sekundär, aber nicht über die erwarteten Dibenzal-thiocyclohexanone, entstanden sind.

Von den zahlreich durchgeführten Versuchen, die der Thiocarbonylgruppe in Ia benachbarten Methylengruppen zur Reaktion zu bringen, hat bisher lediglich die Umsetzung von I mit Tetramethyl-thiuramdisulfid in der

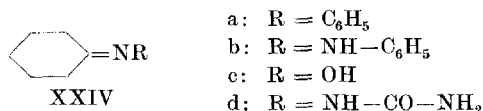


Hitze zum Erfolg geführt, bei der in 30proz. Ausbeute 4,5-Tetramethylen-1,3-dithiolthion-(2) (XXII) neben XXIII anfällt. Zur Reaktion vgl. l. c. 28) 29).

Reaktionen des Thiocyclohexanons mit nucleophilen Partnern

Bei der Aminolyse des Thiocyclohexanons (I) mit Ammoniak bzw. primären aliphatischen Aminen werden in komplizierter Reaktion Heterocyclen gebildet, über die wir gesondert berichten. Demgegenüber setzen sich Anilin und Phenylhydrazin mit Thiocyclohexanon (I) eindeutig unter Kondensation zum Anil (XXIV a) bzw. Phenylhydrazon (XXIV b) des Cyclohexanons um.

Ein zusätzlicher Katalysator — für hohe Ausbeuten bei entsprechenden Cyclohexanonumsetzungen unerlässlich — ist beim Thiocyclohexanon (I) nicht erforderlich.



Auch das Oxim (XXIV c) und das Semicarbazon (XXIV d) des Cyclohexanons sind glatt aus I mit Hydroxylamin bzw. Semicarbazid erhältlich, worauf schon SEN¹¹⁾¹²⁾ verwies.

Äquivalente Mengen Piperidin und Thiocyclohexanon (I) setzen sich spontan zu dem farblosen, sublimierbaren und an der Luft leicht zerfließenden Piperidiniumsalz XXV um, das beim längeren Erhitzen in Dioxan unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in das Enamin XXVI übergeht.



Die Folgeprodukte XXIV und XXVI bilden sich auch aus dem geminalen Dithiol II.

Thiocyclohexanon (I) unterliegt in heißem Wasser der Hydrolyse und geht in Cyclohexanon über. In Übereinstimmung mit dem oben erwähnten Befund, wonach das K-Salz VIII a des Enthiols Ib hydrolyseempfindlich ist, wird die Cyclohexanonbildung aus I durch Spuren von Alkali erleichtert.

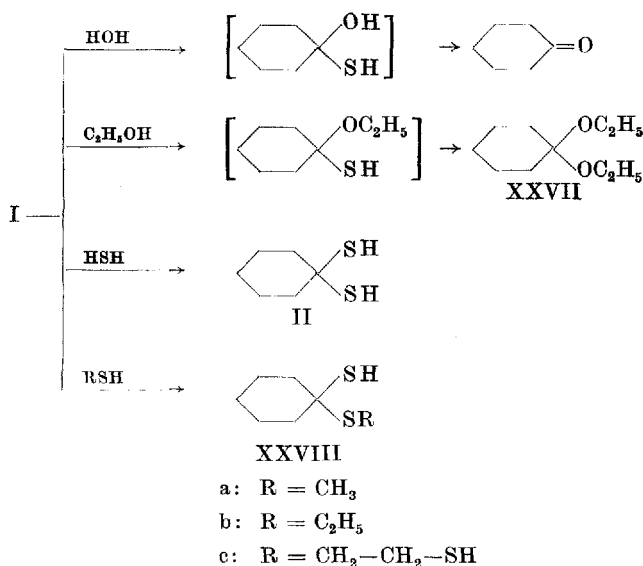
Die Alkoholyse des Thiocyclohexanons (I) erfolgt mit guten Ausbeuten nur in der Hitze bei Gegenwart einer LEWIS-Säure. Die im Versuchsteil beschriebene Bildung des Cyclohexanon-diäthylketals (XXVII) ist die Umkehrung der in unserem Arbeitskreis gefundenen³⁰⁾ Thioketonbildung aus Ketalen und Schwefelwasserstoff.

²⁸⁾ E. FANGHÄNEL, Z. Chem. 4, 70 (1964).

²⁹⁾ R. MAYER u. K. GEWALD, Angew. Chem., im Druck.

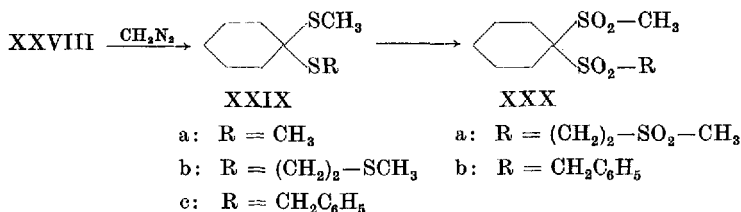
³⁰⁾ R. MAYER u. H. BERTHOLD, Chem. Ber. 96, 3096 (1963).

Die Sulphydrolyse von Thiocyclohexanon (I) mit Schwefelwasserstoff führt in glatter Reaktion zu dem in letzter Zeit eingehend untersuchten⁸⁾⁹⁾¹⁸⁾¹⁹⁾³¹⁾³²⁾ geminalen Dithiol II.



Gleichartig lagern sich Mercaptane an Thiocyclohexanon (I) unter Bildung der mercaptolartig riechenden, thermolabilen 1-Mercapto-1-alkylmercaptocyclohexane (XXVIII) an. Von diesen sind nur die niederen Alkylabkömmlinge ohne größere Zersetzung destillierbar, deren freie Mercaptogruppierung leicht durch Diazomethan methyliert wird.

Im Falle XXVIIIa bildet sich so das schon bekannte¹³⁾²³⁾ Cyclohexanon-dimethylmercaptol (XXIXa), was u. a. für die Struktur XXVIII beweisend ist. Auf diese Weise werden aber auch sonst nur schwierig darstellbare gemischte Mercaptole (XXIX) und daraus durch Oxydation die entsprechenden Disulfone XXX zugänglich.



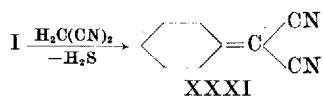
³¹⁾ T. L. CAIRNS, G. L. EVANS, A. W. LARCHAR u. B. C. Mc KUSICK, J. Amer. chem. Soc. 74, 3982 (1952).

³²⁾ B. MAGNUSON, Acta chem. scand. 16, 1536 (1962), vgl. auch Acta chem. scand. 17, 273 (1963).

So war es möglich, das aus I und 1,2-Dimercapto-äthan entstandene XXVIII c mit Diazomethan in XXIX b zu überführen und daraus das Trisulfon XXX a herzustellen.

Gemischte Mercaptole sind aus XXVIII auch durch Kondensation mit Mercaptanen in Gegenwart saurer Katalysatoren zugänglich. Im Versuchsteil ist die Umsetzung von XXVIII a mit Benzylmercaptan zu XXIX c beschrieben, aus dem das entsprechende Disulfon XXX b zu gewinnen ist.

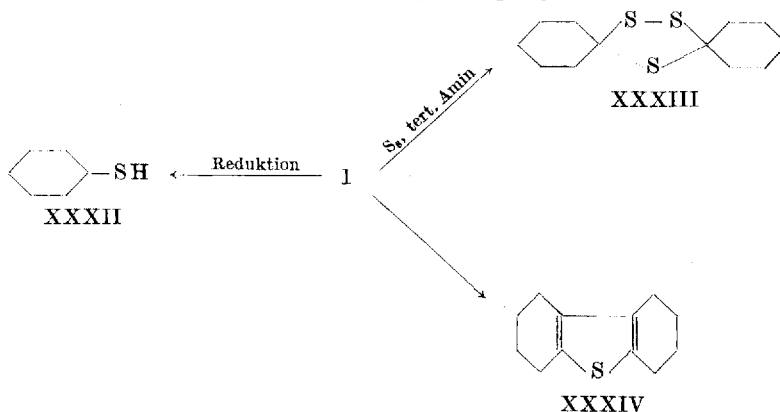
Abschließend sei noch darauf verwiesen, daß sich Thiocyclohexanon (I) auch mit C-Basen, beispielsweise mit der aktiven Methylengruppe des Malonsäuredinitrils, unter Kondensation umsetzt. Auch hier ist I reaktiver als das Keton IV. So bildet sich das Cyclohexyliden-malonsäuredinitril (XXXI) aus I und Malonsäuredinitril beim Erwärmen ohne zusätzlichen Katalysator.



Die Reduktion und Oxydation des Thiocyclohexanons

Thiocyclohexanon (I) ergibt bei der Reduktion Cyclohexylmercaptan XXXII. Allerdings liegen die erreichbaren Ausbeuten (z. B. mit Aluminium-amalgam in feuchtem Äther) nur bei maximal 50%. Daneben sich bildende Reduktionsprodukte konnten nicht eindeutig charakterisiert werden.

Auch die Oxydation bzw. Dehydrierung des Thiocyclohexanons (I) führte zu keinem präparativ bedeutsamen Ergebnis. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, das sich theoretisch von Ib ableitende Di-cyclohexenyl-disulfid darzustellen. Die aminkatalysierte Einwirkung von Schwefel auf I ergab lediglich das auch auf anderem Wege^{24) 33)} zugängliche Trithiolan XXXIII.



³³⁾ F. ASINGER, M. THIEL, G. LIPPERT, R. E. PLESSMANN u. J. MENNIG, *Angew. Chem.* **70**, 372 (1958); F. ASINGER u. M. THIEL, *Angew. Chem.* **70**, 667 (1958); F. ASINGER, M. THIEL u. G. LIPPERT, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 195 (1959).

Mit N-Brom-succinimid reagierte Thiocyclohexanon (I), vorteilhaft bei Einsatz des Kaliumsalzes VIII a, zu dem ebenfalls auf anderem Wege³⁴⁾ schon dargestellten Thiophen XXXIV.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unter dem Heitztischmikroskop BOËTIUS bestimmt und korrigiert.

Thiocyclohexanon (I)

In Anlehnung an l. c.⁵⁾⁶⁾²⁴⁾ werden 40–60 g des Adduktes III (der Einsatz größerer Mengen ist unzuweckmäßig) in einem 250-ml-Kolben, der mit CLAISEN-Aufsatz und absteigendem Kühler versehen ist, gebracht. Als Vorlage dient ein auf -70° abgekühlter 50-ml-Kolben. Unter Vakuum (1–5 Torr) erhitzt man den Pyrolysekolben mit Hilfe eines Metallbades (Badtemperatur $150-160^{\circ}$). Der Hauptanteil des Thioketons I destilliert bei $55-63^{\circ}/1,5-5$ Torr (n_D^{20} 1,5351) über. Nach beendeter Pyrolyse saugt man Stickstoff in die unter Vakuum stehende Apparatur und führt das angefallene Pyrolysat sofort den entsprechenden Umsetzungen zu.

Ausbeute: 50–70% d. Th.

$C_6H_{10}S$ (114,2) ber.: C 63,10; H 8,83; S 28,07;
gef.: C 63,12; H 9,08; S 28,03.

Wegen seines anhaftenden äußerst penetranten Geruches müssen alle Versuche mit I unter gut wirksamen Abzügen durchgeführt werden!

Enthiol von Ia

[Cyclohexen-(1)-yl-mercaptan (Ib)]

15,5 g I destilliert man unmittelbar nach dessen Herstellung über eine kleine VIGREUX-Kolonne unter Stickstoffatmosphäre. Ib geht als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $70-71^{\circ}/27-28$ Torr (n_D^{20} 1,5290) über. Ausbeute: 4 g (26% d. Th.).

$C_6H_{10}S$ (114,2) ber.: C 63,10; H 8,83; S 28,07;
gef.: C 63,16; H 8,93; S 28,16.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef. 122.

2, 2; 4, 4; 6, 6-Tris-pentamethylen-1, 3, 5-trithian (VII)

11,9 g I werden zu 50 ml mit HCl gesättigtem Alkohol gegeben. Nach sofortiger Entfärbung und Erwärmung beginnt einige Zeit danach die Abscheidung von VII. Zur Vervollständigung der Ausfällung bleibt das Reaktionsgemisch über Nacht im Kühlschrank stehen. Farblose kompakte Prismen vom Schmp. $102-103^{\circ}$ (Äthanol).

Ausbeute: 10,7 g (90% d. Th.).

$(C_6H_{10}S)_3$ (342,6) ber.: C 63,10; H 8,83; S 28,07;
gef.: C 62,81; H 8,99; S 28,24.

³⁴⁾ W. COOPER, J. chem. Soc. [London] 1955, 1386; M. P. CAGNIANT u. P. CAGNIANT, Bull. Soc. chim. France 1952, 336; J. D. LOUDON, L. B. YOUNG u. A. A. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] 1964, 591.

Kaliumsalz des Thiocyclohexanons (VIIIa)

Zu einer Lösung von 16 g I in 50 ml Äther gibt man 50 ml 16proz. alkoholische Kalilauge und fällt durch weitere Ätherzugabe VIIIa vollständig aus. Das abgesaugte Salz wird gut mit Äther gewaschen und in einem Vakuum-Exsikkator von Lösungsmittelresten befreit. Farblose Blättchen, die bei 300° noch nicht schmelzen und an der Luft allmählich zerfließen. Ausbeute: 15–19 g (70–90% d. Th.).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung des Thiocyclohexanons mit Alkylhalogeniden

Zu einer kräftig gerührten Suspension von 10–20 g des Kaliumsalzes VIIIa in 50 ml absol. Benzol gibt man die benzolische Lösung des Alkylhalogenides. In einigen Fällen verläuft die Alkylierung bei Zimmertemperatur innerhalb von 2–5 Stunden. Die Umsetzung weniger reaktionsfähiger Halogenide erfordert längere Reaktionszeiten und Erwärmen. Nach beendeter Reaktion wird das Kaliumhalogenid abgesaugt, gut mit Benzol gewaschen und die benzolische Lösung eingeeengt. Den verbleibenden Rückstand fraktioniert man unter Stickstoff bzw. kristallisiert um.

Äthyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (VIIIc)

Aus 13,5 g VIIIa und 14 g Äthyljodid in 50 ml Benzol nach 3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad. Ausbeute: 6 g (48% d. Th.).

Sdp. 86–87°/17–18 Torr; n_D^{20} 1,5171.

$C_8H_{14}S$ (142,3) ber.: C 67,54; H 9,92; S 22,54;
gef.: C 67,24; H 9,84; S 22,37.

Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 128.

i-Propyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (VIIId)

14,5 g VIIIa und 100 ml Isopropylbromid werden 3 Stunden bei Zimmertemperatur und 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad gerührt. Ausbeute: 11,5 g (77% d. Th.). Sdp. 90–91°/12–13 Torr; n_D^{20} 1,5074.

$C_9H_{16}S$ (156,3) ber.: C 69,17; H 10,32; S 20,51;
gef.: C 69,37; H 10,64; S 20,35.

Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 150.

Benzyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (VIIIe)

Das K-Salz aus 15 g I setzt man nach der allgemeinen Vorschrift mit 23 g Benzylbromid in 50 ml absol. Benzol um. 3stündiges Rühren bei Zimmertemperatur und 3stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad führen zu 14,5 g VIIIe. Ausbeute: 54% d. Th. (bezogen auf Thioke-ton). Sdp. 123–126°/0,9–1 Torr; Schmp. 26–29°.

$C_{13}H_{18}S$ (204,3) ber.: S 15,69;
gef.: S 15,66.

Triphenylmethyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (VIIIf)

Aus 9 g VIIIa und 16 g Triphenylchlormethan in 60 ml absol. Benzol nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur und 3stündiger Erwärmung auf dem Wasserbad. Der

beim Verdunsten des Benzols verbleibende Rückstand wird mehrfach aus Aceton bzw. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 13 g (62% d. Th.). Schmp. 106–108°.

$C_{25}H_{24}S$ (356,5) ber.: C 84,22; H 6,79; S 8,99;
gef.: C 83,96; H 7,18; S 9,17.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 354.

Cyclohexen-(1)-yl-mercaptoessigsäure-äthylester (VIII g)

Aus 15,8 g VIIIa und 13 g Chloressigsäure-äthylester in 50 ml absol. Benzol nach 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad. Ausbeute: 10,5 g (51% d. Th.). Sdp. 102–103°/0,8–1 Torr; n_D^{20} 1,5083.

$C_{10}H_{16}O_2S$ (200,3) ber.: C 59,96; H 8,05; S 16,01;
gef.: C 60,19; H 8,29; S 15,67.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 208.

β -(Cyclohexen-(1)-yl-mercapto)-propionsäure-äthylester (VIII h)

Aus 16 g VIIIa und 14,5 g β -Chlor-propionsäure-äthylester in 50 ml absol. Benzol entsprechend der allgemeinen Vorschrift. Ausbeute: 15 g (67% d. Th.). Sdp. 148–150°/1,9–2 Torr; n_D^{20} 1,5088.

$C_{11}H_{18}O_2S$ (214,3) ber.: C 61,64; H 8,47; S 14,96;
gef.: C 61,13; H 9,00; S 14,92.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 206.

α -(Cyclohexen-(1)-yl-mercapto)-propionsäure-äthylester (VIII i)

Wie vorstehend bei der Umsetzung von 10,5 g VIIIa und 12,5 g α -Brom-propionsäure-äthylester in 50 ml absol. Benzol.

Ausbeute: 10,5 g (71% d. Th.). Sdp. 94,5–95,5°/0,8–0,9 Torr; n_D^{20} 1,5013.

$C_{11}H_{18}O_2S$ (214,3) ber.: C 61,64; H 8,47; S 14,96;
gef.: C 61,69; H 8,58; S 14,88.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 206.

β -Hydroxyäthyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (VIII j)

a) Neben 2,2-Pentamethylen-1,3-oxathiolan (XII) aus 11,8 g VIIIa und 7 g Äthylenchlorhydrin in 50 ml absol. Benzol nach 3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad in einer Ausbeute von 5 g (40% d. Th.). Sdp. 103–105°/1,2–1,3 Torr; n_D^{20} 1,5417.

$C_8H_{14}OS$ (158,3) ber.: C 60,71; H 8,92; S 20,26;
gef.: C 60,26; H 8,93; S 19,98.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 156.

b) Wie unten beschrieben aus I und Äthylenoxid.

β -Cyanoäthyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (VIII k)

Aus 13 g VIIIa und 8 g β -Chlor-propionitril. Ausbeute 9,5 g (67% d. Th.). Sdp. 120–122°/1,1–1,3 Torr; n_D^{20} 1,5327.

$C_9H_{13}NS$ (167,3) ber.: C 64,62; H 7,83; N 8,38; S 19,17;
gef.: C 64,36; H 7,75; N 8,90; S 19,16.
Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 168.

β -Bromäthyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (VIII l)

Aus 17,5 g VIII a in 100 ml 1,2-Dibrom-äthan. Ausbeute: 16,5 g (65% d. Th.). Sdp. 90—91°/0,8—1 Torr; n_D^{20} 1,5640.

$C_8H_{13}BrS$ (221,2) ber.: C 43,44; H 5,93; Br 36,13; S 14,50;
gef.: C 43,36; H 5,99; Br 36,99; S 14,46.
Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 214.

β -(Cyclohexen-(1)-yl-mercapto)-äthyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (VIII m)

Nach der allgemeinen Darstellungsmethode aus 11,7 g VIII a und 7 g Äthylenbromid. Die Destillation des beim Verdunsten des Benzols verbleibenden Restes führt zu 2,5 g VIII l. Der Destillationsrückstand erstarrt im Kühlschrank und kann durch mehrfaches Ausfrieren aus Methanol bzw. Aceton in reines VIII m übergeführt werden. Rohausbeute: 5—6 g (51—61% d. Th.). Schmp. 16—20°.

$C_{14}H_{22}S_2$ (254,4) ber.: S 25,20;
gef.: S 25,30.

2,4-Dinitrophenyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (VIII n)

Zu einer Lösung von 6 g VIII a in 50 ml absol. Äthanol werden 8 g 2,4-Dinitro-chlorbenzol (gelöst in 75 ml absol. Äthanol) gegeben. Man erhitzt 10 Minuten, filtriert heiß und läßt auskristallisieren. Ausbeute: 7 g (64% d. Th.). Schmp. 160—161° (Äthylalkohol und n-Propanol).

$C_{12}H_{12}N_2O_4S$ (280,3) ber.: C 51,42; H 4,32; N 9,99; S 11,44;
gef.: C 51,42; H 4,52; N 10,03; S 11,44.

Thiolessigsäure-cyclohexen-(1)-yl-ester (IX a)

16 g I werden 2 Stunden mit 7,1 g wasserfreiem Natriumacetat und 35,5 ml Essigsäureanhydrid unter Rückflußkühlung erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und das sich dabei abscheidende Öl so lange mit Sodalösung behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar ist. Durch Ätherextraktion isoliert man die Ölbestandteile, trocknet die Ätherextrakte über Na_2SO_4 , vertreibt den Äther und fraktioniert. Ausbeute: 10 g (46% d. Th.). Sdp. 60,5—63°/0,4—0,6 Torr; n_D^{20} 1,5230.

$C_8H_{12}OS$ (156,2) ber.: C 61,50; H 7,74; S 20,52;
gef.: C 61,48; H 7,73; S 20,83.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von VIII a mit Acylhalogeniden

Zu einer intensiv gerührten Suspension von 10—20 g VIII a in 50 ml absolutem Benzol läßt man allmählich eine Lösung des Acylhalogenides in 30 ml absolutem Benzol tropfen. Unter Erwärmung setzt die Reaktion alsbald ein. Nach dem Abklingen rührt man noch 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur, saugt dann das ausgefallene Kaliumhalogenid ab, wäscht mit Benzol, engt das Filtrat ein und fraktioniert den verbleibenden Rückstand unter Stickstoff bzw. kristallisiert um.

Thiokohlensäure-S-cyclohexen-(1)-yl-O-äthylester (IX b)

Aus 10 g VIIIa und 7,5 g Chlorameisensäure-äthylester. Ausbeute: 8 g (66% d. Th.). Sdp. 75–76°/0,4–0,5 Torr; n_D^{20} 1,5050.

$C_9H_{14}O_2S$ (186,3) ber.: C 58,03; H 7,58; S 17,21;
gef.: C 58,00; H 7,86; S 17,19.

Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 186.

Thiolbenzoesäure-cyclohexen-(1)-yl-ester (IX c)

Aus 14 g VIIIa und 13 g Benzoylchlorid. Ausbeute: 14,3 g (72% d. Th.). Sdp. 140 bis 143°/0,5–0,7 Torr; n_D^{20} 1,5972.

$C_{13}H_{14}OS$ (218,3) ber.: C 71,52; H 6,47; S 14,69;
gef.: C 71,63; H 6,78; S 14,36.

Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 206.

Diphenylthiolessigsäure-cyclohexen-(1)-yl-ester (IX d)

a) Aus 15 g VIIIa und 23 g Diphenylacetylchlorid. Der beim Verdunsten des Benzols verbleibende Rückstand wird mehrfach aus Methanol und Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 17 g (56% d. Th.). Schmp. 49–51°.

$C_{20}H_{20}OS$ (308,4) ber.: C 77,88; H 6,54; S 10,40;
gef.: C 77,78; H 6,81; S 10,47.

Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 286.

b) Durch nachstehend beschriebene Reaktion zwischen I und Diphenylketen.

**Chlorthiolessigsäure-cyclohexen-(1)-yl-ester (IX e)
und Cyclohexen-(1)-yl-mercaptop-thiolessigsäure-cyclohexen-(1)-yl-ester (IX f)**

Bei der Fraktionierung des nach der allgemeinen Vorschrift aus 16,5 g VIIIa und 8,2 g Chloracetylchlorid anfallenden Reaktionsgemisches erhält man zunächst IX e. Ausbeute 4 g (58% d. Th.). Sdp. 92–95°/0,7–0,8 Torr, n_D^{20} 1,5453.

$C_8H_{11}ClOS$ (190,7) ber.: C 50,38; H 5,81; Cl 18,59; S 16,81;
gef.: C 50,53; H 5,95; Cl 19,59; S 17,08.

Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 184.

Die Zweitfraktion besteht aus IX f. Ausbeute: 4,4 g (45% d. Th.). Sdp. 175–176°/0,9–1 Torr; n_D^{20} 1,5762.

$C_{14}H_{20}OS_2$ (268,4) ber.: C 62,64; H 7,51; S 23,89;
gef.: C 63,33; H 7,97; S 23,88.

Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 266.

Trithiokohlensäure-dicyclohexen-(1)-yl-ester (X)

Unter den Bedingungen der allgemeinen Vorschrift werden 17 g VIIIa mit 6,5 g Thiophosgen umgesetzt. Nach dem Abklingen der Reaktion rührt man noch 6 Stunden und arbeitet wie üblich auf. Den beim Verdunsten des Benzols verbleibenden Rückstand löst man in

heißem Alkohol und kristallisiert die sich in der Kälte aus dieser Lösung abscheidenden Kristalle mehrfach aus Methanol und Äthanol um. Ausbeute: 7 g (47% d. Th.). Schmp. 58—59°.

$C_{13}H_{18}S_3$ (270,5) ber.: C 57,73; H 6,71; S 35,56;
gef.: C 57,67; H 7,05; S 35,54.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Thio-cyclohexanon mit Epoxiden

Eine alkoholische Lösung des Epoxids läßt man unter ständigem Rühren so zu einer gut gekühlten äquivalenten Menge I (gelöst in äthanolischer Kalilauge) tropfen, daß die Temperatur — 5° nicht übersteigt. Anschließend wird noch 2—3 Stunden gerührt. Das sich während dieser Zeit auf Raumtemperatur erwärmende Reaktionsgemisch läßt man noch 12 Stunden stehen, gießt es danach in 500 ml eiskaltes Wasser, extrahiert die sich ergebende Emulsion mehrfach mit wenig Äther, trocknet die vereinigten Ätherextrakte über Na_2SO_4 und vertreibt den Äther. Der dabei verbleibende Rückstand wird unter Stickstoff fraktioniert.

2-Hydroxycyclohexyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (XI)

Nach der allgemeinen Vorschrift aus 11,3 g Thio-cyclohexanon (I) in 100 ml absolutem Äthanol, die 5,7 g KOH enthalten, und 11 g Cyclohexenoxid (in 100 ml absol. Alkohol). Blaßgelbes Öl vom Sdp. 134—135°/1,2—1,4 Torr; n_D^{20} 1,5461. Ausbeute: 11,4 g (54% d. Th.).

$C_{12}H_{20}OS$ (212,3) ber.: C 67,87; H 9,49; S 15,10;
gef.: C 67,74; H 9,56; S 15,18.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 232.

β -Hydroxyäthyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (VIII j)

Bei der Umsetzung von 7,2 g Äthylenoxid (gelöst in 100 ml absolutem Äthylalkohol) mit einer Lösung von 18,6 g I in äthanolischer Kalilauge (8,25 g KOH in 100 ml absolutem Äthanol). Farbloses, schwach riechendes Öl vom Sdp. 111—113°/1,4—1,5 Torr; n_D^{20} 1,5400. Ausbeute: 12 g (47% d. Th.).

$C_8H_{14}OS$ (158,3) ber.: C 60,71; H 8,92; S 20,26;
gef.: C 60,62; H 9,08; S 20,45.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 165.

2,2-Pentamethylen-1,3-oxathiolan (XII)

a) Auf 2 g VIII j läßt man bei Zimmertemperatur 48 Stunden 20 ml konzentrierte Salzsäure einwirken. Danach wird das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser versetzt und mehrfach mit wenig Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wäscht man gut mit Wasser und verdünnter $NaHCO_3$ -Lösung, trocknet über Na_2SO_4 , engt ein und fraktioniert. Sdp. 66—67°/1,5—1,7 Torr; n_D^{20} 1,5168.

$C_8H_{14}OS$ (158,3) ber.: C 60,71; H 8,92; S 20,26;
gef.: C 60,42; H 8,93; S 20,01.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 130.

b) Aus der oben beschriebenen Umsetzung von VIII a mit Äthylenchlorhydrin, die als Hauptprodukt VIII j liefert, als Vorlauf. Ausbeute: 2 g (16% d. Th.). Sdp. 69—70°/1,4—1,5 Torr; n_D^{20} 1,5163.

$C_8H_{14}OS$ (158,3) ber.: C 60,71; H 8,92; S 20,26;
gef.: C 60,95; H 8,95; S 20,29.
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 147.

β -Cyclohexen-(1)-yl-mercaptop- β' -hydroxy-diäthyläther (XIII)

Aus dem bei der Aufarbeitung von VIIIj (aus I und Äthylenoxid) verbleibenden Destillationsrückstand. Sdp. 139–143°/1,2–1,4 Torr.

$C_{10}H_{18}O_2S$ (202,3) ber.: C 59,37; H 8,97;
gef.: C 59,19; H 8,98.
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 210.

2-Mercaptocyclohexyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid (XIV)

In gleicher Weise wie bei den Epoxidumsetzungen beschrieben gibt man zu einer Lösung von 9,5 g I und 4,7 g KOH in 100 ml absolutem Äthanol eine Lösung von 10 g Cyclohexen-sulfid in 100 ml absolutem Alkohol. Das mit kaltem Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird vorsichtig angesäuert und danach mehrfach mit wenig Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolextrakte trocknet man über Na_2SO_4 , vertreibt das Lösungsmittel und fraktioniert den verbleibenden Rückstand unter Stickstoff im Vakuum. Das bei 0,42 Torr zwischen 135 und 138° überdestillierende blaßgelbe Öl [6,5 g (34% d. Th.)] konnte durch sein IR-Spektrum²⁾ und das nachfolgend beschriebene 2,4-Dinitro-chlorbenzol-Derivat charakterisiert werden. XIV geht alsbald in das kristalline XV über.

2-(2,4-Dinitrophenylmercaptop)-cyclohexyl-cyclohexen-(1)-yl-sulfid

Zu 2 g frisch gewonnenem XIV (in 30 ml Äthanol) werden eine Lösung von 2 g 2,4-Dinitro-chlorbenzol in 30 ml Alkohol und 2 ml 10 n Natronlauge gegeben. Man erhitzt noch 10 Minuten unter Rückfluß, filtriert durch einen Heißwassertrichter und läßt langsam auskristallisieren. Aus Alkohol gelbe kompakte Prismen vom Schmp. 105–107°.

$C_{18}H_{22}N_2O_4S_2$ (394,5) ber.: C 54,80; H 5,62; N 7,10; S 16,25;
gef.: C 54,75; H 5,78; N 7,28; S 16,08.

2,2-Pentamethylen-trans-4,5-tetramethylen-1,3-dithiolan (XV)

Nach 24stündigem Stehen des vorstehend beschriebenen Sulfides XIV gibt man zu dem mit Kristallen durchsetztem Öl 20 ml Methanol und stellt das Gemisch zur Vervollständigung der Kristallabscheidung weitere 24 Stunden in den Kühlschrank. Anschließend werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, auf Ton gepreßt und aus Methanol und Äthanol umkristallisiert. Schmp. 78–80° (Mischschmp. mit authentischem Material¹³⁾ ohne Depression).

Ausbeute: 3 g (16% d. Th., bezogen auf I).

$C_{12}H_{20}S_2$ (228) ber.: C 63,10; H 8,83; S 28,07;
gef.: C 63,61; H 8,79; S 28,18.
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 231.

2,2-Pentamethylen-1,3-thiazolidin (XVI)

Eine gekühlte Lösung von 14,8 g I in 50 ml Ligroin wird unter ständigem Rühren allmählich mit 11,5 g Äthylenimin versetzt. Dabei soll die Temperatur des Reaktionsgemisches

15° nicht übersteigen. Anschließend verbleibt die Reaktionsmischung noch 12 Stunden im Kühlschrank und wird dann vorsichtig auf dem Wasserbad unter schwachem Vakuum eingeeengt. Den dabei anfallenden Rückstand fraktioniert man im Vakuum unter Stickstoff. Sdp. 89—90°/2,0—2,2 Torr; n_D^{25} 1,5410. Ausbeute: 11,6 g (57% d. Th.).

$C_8H_{15}NS$ (157,3) ber.: C 61,09; H 9,61; N 8,91; S 20,39;
gef.: C 60,00; H 9,92; N 8,83; S 20,23.

Weitere Charakterisierung durch Vergleich mit authentischem Material.

3-Benzoyl-2,2-pentamethylen-1,3-thiazolidin (XVII)

Bei der Umsetzung von 0,8 g XVI (in 50 ml absol. Äther) mit 0,7 g Benzoylchlorid in Gegenwart von 2 g wasserfreier Soda. Aus Ligroin bzw. Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 136—138,5°. Ausbeute: 1 g (75% d. Th.).

$C_{15}H_{19}NOS$ (261,4) ber.: C 68,92; H 7,33; N 5,36; S 12,27;
gef.: C 68,93; H 7,32; N 5,66; S 12,47.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 273.

Trithiokohlensäure-cyclohexen-(1)-yl-benzylester (XIX)

13 g VIIIa, in 100 ml absolutem Benzol suspendiert, werden unter ständigem Rühren und zeitweiliger Erwärmung auf dem Wasserbad mit 12 g Schwefelkohlenstoff zur Umsetzung gebracht. Nach 8stündiger Reaktionsdauer ist ein tiefgelbes Reaktionsgemisch entstanden, das man mit 15 g Benzylbromid (gelöst in 50 ml absol. Benzol) versetzt, weitere 8 Stunden ständig rührt und auf dem Wasserbad erwärmt. Schließlich saugt man das ausgefallene Kaliumbromid ab und verdampft das Benzol.

Aus der methanolischen Lösung des verbleibenden Rückstandes scheidet sich XIX stark verunreinigt ab. Erst nach vielfacher Umkristallisation aus Methanol entstehen reine quittegelbe Prismen vom Schmp. 32—33,5°. Rohausbeute: 13 g (54% d. Th.).

$C_{14}H_{16}S_3$ (280,5) ber.: C 59,95; H 5,75; S 34,29;
gef.: C 59,92; H 6,11; S 34,27.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 261.

N-Phenyl-thiocarbamidsäure-S-cyclohexen-(1)-yl-ester (XX)

Eine benzolische Thiocyclohexanonlösung (9,5 g I in 50 ml absol. Benzol) versetzt man mit 10 g Phenylisocyanat und einigen Tropfen Triäthylamin. XX beginnt sich nach kurzer Zeit abzuscheiden. Das Reaktionsgemisch bleibt 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, dann wird das ausgefallene Festprodukt abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Farblose Spieße vom Schmp. 163—164°. Ausbeute: 8 g (41% d. Th.).

$C_{13}H_{15}NOS$ (233,3) ber.: C 66,92; H 6,48; N 6,00; S 13,74;
gef.: C 66,77; H 6,91; N 6,10; S 13,63.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 249.

Diphenylthiolessigsäure-cyclohexen-(1)-yl-ester (IX d)

Zu der Lösung von 18 g Diphenylketen in 25 ml absolutem Benzol gibt man 10 g I (gelöst in 50 ml absol. Benzol) und einige Tropfen Triäthylamin. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen ist, bleibt das Reaktionsgemisch noch 48 Stunden bei Raumtemperatur

stehen, wird dann vom Lösungsmittel und schließlich durch eine Vakuumdestillation (1—2 Torr) unter Stickstoff von unumgesetzten Ausgangsmaterialien befreit. Das als Rückstand verbleibende hochviskose Öl nimmt man in heißem Äthanol auf. Aus dieser Lösung scheidet sich IX d im Kühlschranks ab. Die wiederholte Umkristallisation des Rohmaterials aus Methanol und Äthanol führt zu Kristallen vom Schmp. 49—52°. Ausbeute: 15 g (56% d. Th.).

$C_{20}H_{20}OS$ (308,4) ber.: C 77,88; H 6,54; S 10,40;
gef.: C 77,47; H 6,71; S 10,42.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 307.

Benzaldehyd-dicyclohexen-(1)-yl-mercaptal (XXIa) und 1,3-Dibenzal-cyclohexanon-(2) (XXIa₁)

16,2 g I werden mit 0,2 g p-Toluolsulfonsäure und 15,2 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 50 ml absolutem Benzol so lange am Wasserabscheider unter Rückflußkühlung erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr abspaltet. Darauf vertreibt man 20 ml Benzol aus dem Reaktionsgemisch, läßt abkühlen und versetzt den verbleibenden Rest mit 30 ml Hexan. Im Kühlschranks scheidet sich aus dieser Lösung vorwiegend XXIa₁ ab [Schmp. 117 bis 119° (mit authentischem Material keine Depression)]. Wenn man die von XXIa₁ befreite Reaktionslösung im Vakuum einengt und die acetonische Lösung des dabei verbleibenden rotbraunen hochviskosen Rückstandes mehrere Stunden kühlt, fällt XXIa an. Schmp. 128—130° (Aceton und Äthanol). Ausbeute: 5 g (33% d. Th.).

$C_{19}H_{21}S_2$ (316,5) ber.: C 72,10; H 7,64; S 20,26;
gef.: C 72,10; H 7,79; S 20,09.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 329.

p-Nitrobenzaldehyd-dicyclohexen-(1)-yl-mercaptal (XXIb) und 1,3-Bis-(4-nitrobenzal)-cyclohexanon-(2) (XXIb₁)

Unter den Bedingungen des vorhergehenden Versuches werden 10,8 g Thiocyclohexanon in Gegenwart von 0,2 g p-Toluolsulfonsäure mit 14,5 g p-Nitrobenzaldehyd umgesetzt. Aus der tiefgefärbten Reaktionslösung scheidet sich allmählich XXIb₁ aus. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur saugt man die Kristalle ab. Aus Toluol, Eisessig oder Nitromethan tiefgelbe kompakte Prismen vom Schmp. 204—208°. Beim Verdunsten des Benzols im Vakuum liefert die von XXIb₁ getrennte Reaktionslösung ein tiefrotbraunes Öl, aus dessen Acetonlösung im Kühlschranks XXIb abgeschieden wird. Aus Aceton und Äthanol verfilzte hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 152—153°. Ausbeute: 2,5 g (22% d. Th.).

$C_{19}H_{23}NO_2S_2$ (361,5) ber.: C 63,12; H 6,41; N 3,88; S 17,74;
gef.: C 63,09; H 6,49; N 4,21; S 17,76.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 341.

4,5-Tetramethylen-1,3-dithiol-thion-(2) (XXII)

Ein Gemisch aus 15 g I, 32 g Tetramethyl-thiuramdisulfid, 50 ml Dioxan und wenigen Tropfen Triäthylamin wird so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Thiuramdisulfid restlos in Lösung gegangen ist. Darauf läßt man 12 Stunden stehen, saugt das entstandene Dimethylammonium-N-dimethyl-dithiocarbamat (XXIII) ab und wäscht es so lange mit Äther, bis das Filtrat farblos bleibt. Der sich beim Einengen des Filtrates ergebende Rück-

stand wird in wenig Äther aufgenommen. Im Kühlschrank scheiden sich aus dieser Lösung gelbe Prismen (aus Methanol und Äthanol) vom Schmp. 81—83° (mit authent. Material²⁸) übereinstimmend) ab. Ausbeute: 7,5 g (30% d. Th.).

Cyclohexanon-phenylimin (XXIVa)

Werden 11,2 g I und 10 g frisch destilliertes Anilin in 50 ml absolutem Dioxan bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzt, so sind aus dem Reaktionsgemisch 10 g (59% d. Th.) des Anils zu gewinnen. Sdp. 105—108°/1,4—1,6 Torr; n_D^{20} 1,5585.

$C_{12}H_{15}N$ (173,3) ber.: C 83,18; H 8,73;
gef.: C 82,99; H 9,07.

Mit authent. Material übereinstimmend.

Cyclohexanon-phenylhydrazon (XXIVb)

Bei der Zugabe von 10 g Phenylhydrazin zu 10 g I (gelöst in 50 ml Ligroin) setzt sofort Schwefelwasserstoffentwicklung und allmählich die Abscheidung des Hydrazons ein. Nach 2 Tagen saugt man ab und kristallisiert aus Ligroin um. Ausbeute: 11 g (67% d. Th.). Identifizierung durch Mischschmelzpunkt (73—76°) mit authentischem Material.

Piperidino-cyclohexen (XXVI)

Bei der Zugabe von 7 g Piperidin zu einer Lösung von 8,6 g I in 50 ml wasserfreiem Dioxan scheidet sich unter Erwärmung und Entfärbung der Reaktionslösung das Piperidiniumsalz XXV ab. Beim Erhitzen der Reaktionsmischung erfolgt H_2S -Entwicklung. Ist kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar, vertreibt man das Dioxan und fraktioniert den verbleibenden Rückstand. Sdp. 93,5—95°/3—5 Torr; n_D^{20} 1,5146. Ausbeute: 6,2 g (50% d. Th.).

$C_{11}H_{13}N$ (165,3) ber.: C 79,94; H 11,59; N 8,48;
gef.: C 79,79; H 11,79; N 8,26.

Cyclohexanon-diäthylketal (XXVII)

In Gegenwart von 0,2 g p-Toluolsulfonsäure werden 6,5 g I mit 50 ml absolutem Äthanol so lange erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar ist. Danach läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen, alkalisiert vorsichtig mit Piperidin, verdunstet den überschüssigen Alkohol und fraktioniert das verbleibende Öl. Sdp. 82—84°/18—19 Torr. Ausbeute: 5 g (51% d. Th.).

$C_{10}H_{20}O_2$ (172,3) ber.: C 69,72; H 11,70;
gef.: C 70,07; H 11,68.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Thiocyclohexanon mit Schwefelwasserstoff und Mercaptanen

In ein Gemisch aus etwa 0,1 Mol I und 50 ml Dimethylsulfoxid leitet oder tropft man unter ständigem Rühren äquivalente Mengen Schwefelwasserstoff oder Mercaptan. Die Additionsreaktion ist mit einem Temperaturanstieg und der Homogenisierung des ursprünglich aus 2 Phasen bestehenden Gemisches verbunden. Nach beendeter Schwefelwasserstoff- bzw. Mercaptanzugabe verbleibt die Reaktionsmischung für 5—8 Stunden im Kühlschrank und wird anschließend in 400 ml eiskaltes Wasser gegossen. Die sich dabei ergebende orga-

nische Phase trennt man ab, extrahiert die wäßrige Phase mehrfach mit wenig Petroläther, vereinigt die Petrolätherextrakte mit den organischen Bestandteilen, wäscht mehrfach mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 , verdampft das Lösungsmittel und fraktioniert den verbleibenden Rückstand unter Stickstoff im Vakuum.

1,1-Dimercaptocyclohexan (II)

Aus 10,3 g I und Schwefelwasserstoff resultieren 9,7 g des geminalen Dithiols II (72% d. Th.). Sdp. 62—63°/2,3 Torr; n_D^{25} 1,5449.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$ (148,3) ber.: C 48,60; H 8,16; S 43,24;
gef.: C 48,61; H 8,37; S 43,21.

Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 150.

Eigenschaften und IR-Spektrum mit authentischer Substanz übereinstimmend.

1-Mercapto-1-methylmercapto-cyclohexan (XXVIIIa)

Durch Anlagerung von Methylmercaptan an 10 g I. Sdp. 65,5—67°/1,1—1,2 Torr; n_D^{20} 1,5451. Ausbeute: 9,8 g (69% d. Th.).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}_2$ (162,3) ber.: C 51,80; H 8,70; S 39,51;
gef.: C 51,79; H 8,86; S 39,49.

Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 176.

1-Mercapto-1-äthylmercapto-cyclohexan (XXVIIIb)

Aus 16,7 g I und überschüssigem Äthylmercaptan (12 g) nach der allgemeinen Darstellungsmethode. Sdp. 67—69°/0,2—0,4 Torr. Ausbeute: 20 g (78% d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{S}_2$ (176,3) ber.: C 54,49; H 9,15; S 36,36;
gef.: C 54,67; H 9,15; S 36,15.

Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 180.

1-Mercapto-1-(β -mercaptoäthylmercapto)-cyclohexan (XXVIIIc)

Bei der Umsetzung von 18 g I mit 15 g Dithioglykol nach der allgemeinen Darstellungsmethode. Die Destillation des Rohproduktes liefert keine einheitliche Fraktion.

Das bei 1,3—1,6 Torr zwischen 68 und 90° übergehende Destillat (22 g) ist zunächst tiefrot. Es erwärmt sich alsbald von selbst im Vorlagekolben und wird mit der Zeit farblos. Die Charakterisierung erfolgte durch Überführung in XXXa.

1,1-Bis-(methylmercapto)-cyclohexan (XXIXa)

Zu 4,3 g XXVIIIa (in 50 ml Äther) gibt man bei Raumtemperatur so lange ätherische Diazomethanlösung, bis die gelbe Farbe des Diazomethans erhalten bleibt, läßt die Reaktionsmischung 12 Stunden stehen und destilliert. Sdp. 96—98°/2,3—2,5 Torr; n_D^{25} 1,5388. Ausbeute: 4 g (86% d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{S}_2$ (176,3) ber.: C 54,49; H 9,15; S 36,36;
gef.: C 54,51; H 9,16; S 36,28.

Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 186.

Charakterisierung durch Vergleich mit authent. Material.

2, 4, 7-Trithia-3, 3-pentamethylen-octan-2, 2; 4, 4; 7, 7-hexoxid (XXX a)

Zu 4 g in 40 ml Äther gelöst bei der Dithioglykolumsetzung anfallenden entfärbten Destillates gibt man ätherische Diazomethanlösung, bis die Reaktionsmischung gelb bleibt, läßt über Nacht stehen, vertreibt danach vorsichtig den Äther, löst den verbleibenden Rückstand in Eisessig und oxydiert mit 5proz. Kaliumpermanganatlösung. Die Hauptmenge des Trisulfons befindet sich im wäßrigen Filtrat, das zu $\frac{2}{3}$ eingedampft und 2—3 Tage bei 0—5° stehengelassen wird. Man saugt vom ausfallenden Festprodukt ab und kristallisiert mehrfach aus Wasser und Methanol um. Schmp. 117—120°.

$C_{10}H_{20}O_6S_3$ (332,4) ber.: C 36,13; H 6,06; S 28,93;
gef.: C 36,07; H 6,30; S 28,90.
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 334.

1-Methylsulfonyl-1-benzylsulfonyl-cyclohexan (XXX b)

Ein Gemisch aus 2 g XXVIII a, 1,6 g Benzylmercaptan, 20 ml absolutem Benzol und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure wird so lange erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr wahrzunehmen ist. Darauf vertreibt man das Benzol, nimmt den Rückstand in 50 ml Eisessig auf, gibt zu dieser Lösung unter gutem Rühren portionsweise 5proz. Kaliumpermanganatlösung, bis die violette Farbe erhalten bleibt und rührt noch 6 Stunden bei Raumtemperatur. Danach wird das ausgeschiedene Mangandioxid, in dem sich die Hauptmenge des gebildeten Disulfons befindet, abgesaugt, getrocknet und mehrfach mit Methanol ausgekocht. Aus den Methanolauszügen scheidet sich XXX b stark verunreinigt ab. Schmp. 137—140° nach mehrfacher Umkristallisation aus Methanol und Äthanol.

$C_{14}H_{20}O_4S_2$ (316,4) ber.: C 53,14; H 6,37; S 20,26;
gef.: C 53,18; H 6,48; S 20,34.
Mol.-Gew. (isotherme Destillation): gef.: 306.

Cyclohexyliden-malonsäuredinitril (XXXI)

14,7 g I und 8,7 g Malonsäuredinitril (in 50 ml wasserfreiem Dioxan) erhitzt man bis zur Beendigung der H_2S -Entwicklung, vertreibt das Dioxan, nimmt den verbleibenden Rückstand in wenig Hexan auf, läßt diese Lösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen, trennt den abgeschiedenen Feststoff ab und fraktioniert im Vakuum. Sdp. 101—103°/1,3—1,5 Torr; n_D^{25} 1,5118. Ausbeute: 12 g (64% d. Th.).

$C_9H_{10}N_2$ (146,2) ber.: C 73,94; H 6,90; N 19,16;
gef.: C 74,42; H 7,00; N 18,73.

Reduktion und Oxydation**Cyclohexylmercaptan (XXXII)**

Zu einer Suspension von 30 g Aluminiumamalgam in 200 ml feuchtem Äther gibt man 14 g I und läßt diese Reaktionsmischung unter zeitweiligem Zusatz von wenig Wasser und häufigem Umschütteln 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Danach wird die ätherische Lösung abgesaugt, über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Bei der Fraktionierung des verbleibenden Rückstandes (Sdp. 47—48°/13 Torr) sind 6 g (42% d. Th.) XXXII zu gewinnen. 2, 4-Dinitrophenyl-cyclohexyl-sulfid: aus Äthanol blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 147 bis 149°.

$C_{12}H_{14}N_2O_4S$ (282,3) ber.: C 51,05; H 5,00; N 9,92; S 11,36;
gef.: C 50,48; H 5,04; N 9,86; S 11,63.

3,3:5,5-Bis-pentamethylen-1,2,4-trithiolan (XXXIII)

Ein Gemisch aus 8,7 g I, 100 ml absolutem Äthanol, 1,3 g gut pulverisiertem Schwefel und 2 ml Triäthylamin rührte man 7 Stunden intensiv bei Raumtemperatur, dekantierte am nächsten Tag die alkoholische Lösung von unumgesetztem Schwefel und harzigen Reaktionsprodukten ab und destillierte unter Stickstoff im Vakuum. Das bei 148–150°/0,9 bis 1 Torr übergelende Destillat erstarrte in der Vorlage. Mehrfache Umkristallisation des Festproduktes aus Methanol und Äthanol lieferte farblose, lanzettenförmige Kristalle vom Schmp. 49–50°. Ausbeute: 6,8 g (68% d. Th.).

$C_{12}H_{20}S_3$ (260,5) ber.: C 55,33; H 7,74; S 36,93;
gef.: C 55,33; H 7,34; S 37,34.

Mol.-Gew. (isotherme Destillation): gef.: 258.

1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-dibenzothiophen (XXXIV)

8 g frisch hergestelltes N-Brom-succinimid werden unter Kühlung und kräftigem Rühren zu einer Suspension von 11,5 g des Kaliumsalzes VIIIa in 100 ml absolutem Benzol gegeben. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion rührt man noch 8 Stunden, läßt über Nacht stehen, saugt die abgeschiedenen Feststoffe ab, verdunstet das Benzol und nimmt den verbleibenden Rückstand in wenig Tetrachlorkohlenstoff auf. Aus dieser Lösung scheiden sich in der Kälte weitere Festprodukte ab, die man abtrennt. Der beim Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs verbleibende ölige Rückstand wird unter Stickstoff destilliert. XXXIV geht als blaßgelbes Öl vom Sdp. 122–125°/1–1,5 Torr über, das zu farblosen Spießen vom Schmp. 29–31° (aus Methanol) erstarrt. Ausbeute: 3 g (41% d. Th.).

$C_{12}H_{16}S$ (192,3) ber.: C 74,94; H 8,39; S 16,67;
gef.: C 75,20; H 8,50; S 16,51.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef.: 197.

Weitere Charakterisierung durch Vergleich des IR-Spektrums von XXXIV mit dem der authentischen Verbindung.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1966.