

## Thia- und Dithia-cycloalkane und die Spaltung einiger gesättigter Heterocyclen mit Methyljodid<sup>1</sup>.

14. Mitteilung über vielgliedrige cyclische Verbindungen<sup>2</sup>.

Von

**A. Müller, Eugenie Funder-Fritzsche, W. Konar  
und Elisabeth Rintersbacher-Wlasak.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

Die 8- und 9-gliedrigen Thia-cycloalkane und die dimeren 14-, 16- und 18-gliedrigen Ringsulfide wurden aus den entsprechenden  $\omega,\omega'$ -Dibromalkanen und Natriumsulfid in hochverdünnter alkoholischer Lösung erstmalig dargestellt und charakterisiert. Die Beweisführung für die Struktur der Monomeren erfolgte durch Ringspaltung mit Methyljodid und Identifizierung der entstandenen  $\omega,\omega'$ -Dijodalkane.

Es wird gezeigt, daß die Ringspaltungsmethode mit Methyljodid unter Herauslösung der gesamten C-Kette auch auf gewisse gesättigte O- und N-Heterocyclen anwendbar ist. Tetrahydrofuran, 1,6-Epoxyhexan und 1,4-Dioxan sowie der Trimethyleniminring werden sämtlich in verschiedenem Ausmaß gespalten, nicht aber die Polymethylenimine mit 4 bis 7 C-Atomen. Im spirocyclischen N,N-Hexamethylen-piperidiniumjodid wird jedoch der 7-gliedrige Ring gesprengt. Piperazin wird nicht angegriffen, wohingegen die Ringhomologen, 1,5-Diaza-cyclooctan und 1,10-Diaza-cyclooctadecan der Spaltung zugänglich sind.

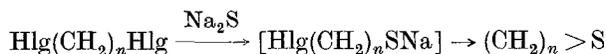
Soweit untersucht, werden Benzoyl und p-Toluolsulfonyl am Stickstoff allgemein durch Methyl verdrängt, p-Nitrophenyl und o,p-Dinitrophenyl werden aber nicht ausgetauscht.

<sup>1</sup> Ein kurzer Auszug aus der vorliegenden Arbeit erschien als Vortragsbericht in der Österr. Chem.-Ztg. **53**, 275 (1952).

<sup>2</sup> 13. Mitteilung: A. Müller, E. Šrepel, Eugenie Funder-Fritzsche und F. Dicher, Mh. Chem. **83**, 386 (1952).

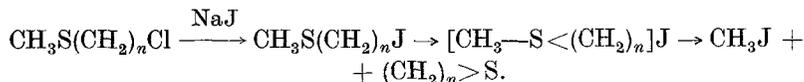
In der Reihe der Thia-cycloalkane (Polymethylen-sulfide) dürften die unseres Wissens noch nicht bekannten Ringhomologen mit einer Gliederzahl von 8 bis 12 Atomen ein erhöhtes theoretisches Interesse beanspruchen. *V. Prelog*<sup>3</sup> hat auf Grund vielseitiger Untersuchungen an Kohlenstoffringen und Ringiminen darauf hingewiesen, daß bei mittlerer Ringgliederzahl (8 bis 13) ein starker Einfluß der Ringgröße auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Ringverbindungen in Erscheinung tritt, der höchstwahrscheinlich auf *transannulare Effekte* zurückzuführen ist.

Die schon seit langem bekannten 4- bis 7-<sup>4</sup> und die 13- bis 15-gliedrigen<sup>5</sup> Thia-cycloalkane wurden aus den entsprechenden  $\omega,\omega'$ -Dihalogenalkanen und Alkalisulfid nach der Reaktion



in (wäßrig-)alkoholischer Lösung hergestellt.

Eine andere, von *G. M. Bennett* und *H. Gudgeon*<sup>6</sup> angegebene Methode zur Bereitung von Thia-cycloalkanen verläuft nach folgendem Schema:



Die durch Erhitzen von Methyl- $\omega$ -chloralkyl-sulfiden in siedendem Acetophenon (in großer Verdünnung) bei Gegenwart von Natriumjodid durch intramolekulare Alkylierung gebildeten Methyl-polymethylen-sulfoniumjodide zerfallen in Methyljodid und die cyclischen Polymethylen-sulfide.

Die Autoren erhielten auf diese Weise aus den entsprechenden Chlorsulfiden (neben polymeren Sulfiden) die Thia-cycloalkane mit 15, 17 und 19 Ringgliedern, dagegen aus den Chlorsulfiden mit 7, 8, 9, 10 und 12 C-Atomen nur polymere Sulfide, aber in keinem Falle das monomere Ringsulfid.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit das Thia-cyclooctan,  $(\text{CH}_2)_7 > \text{S}$ , das Thia-cyclononan,  $(\text{CH}_2)_8 > \text{S}$ , und die dimeren Ringsulfide, das 1,9-Dithia-cyclohexadecan,  $\boxed{(\text{CH}_2)_7\text{S}(\text{CH}_2)_7\text{S}}$ , und das 1,10-Dithia-cyclooctadecan,  $\boxed{(\text{CH}_2)_8\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{S}}$ , nach der erstgenannten Reaktion

<sup>3</sup> *V. Prelog*, J. Chem. Soc. London 1950, 420. — *V. Prelog* und *K. Schenker*, Helv. Chim. Acta 35, 2049 (1952); 36, 1181 (1953).

<sup>4</sup> *J. v. Braun*, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 3220, 3224 (1910). — *E. Grischkewitsch-Trochimowski*, J. russ. physik.-chem. Ges. 48, 880 bis 950 (1916); Chem. Zbl. 1923 III, 773; 1923 I, 1502—1504.

<sup>5</sup> *A. Müller* und *A. F. Schütz*, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 692 (1938).

<sup>6</sup> *G. M. Bennett* und *H. Gudgeon*, J. Chem. Soc. London 1938, 1891.

in hochverdünnter alkoholischer Lösung im Stickstoffstrom im kontinuierlichen Verfahren dargestellt.

Die Ausbeuten betragen beim Achtring 34%, beim Neunring, der im Bereich des Ringbildungsminimums liegt, 6,6%, beim Sechzehnring 3,9% und beim Achtzehnring 6,7% d. Th.

Das nach einem einfacheren (diskontinuierlichen) Verfahren in stark verdünnter Lösung hergestellte Thia-cycloheptan,  $(\text{CH}_2)_6>\text{S}$ , fiel in 52%iger Ausbeute an. Als Nebenprodukt entstand das, wie es scheint, noch unbekannte 14-gliedrige 1,8-Dithia-cyclotetradecan,

$(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}$ , in 5,2%iger Ausbeute.

Die Ringsulfide wurden durch die wichtigsten physikalischen Konstanten, zum Teil auch durch Ultrarotspektren, und durch einige Derivate charakterisiert.

Die Ultrarotspektren hat in dankenswerter Weise Herr Dr. *H. Tschamler* unter Mitwirkung von *R. Leutner* im hiesigen Institut mit einem Infrarot-Spektrometer der Fa. *Perkin-Elmer* (Modell 12 C) im Bereich zwischen 3 und 15  $\mu$  (NaCl-Prisma, Schichtdicke von einigen 0,001 mm zwischen NaCl-Fenstern) aufgenommen. In Abb. 1 sind zum Vergleich die Spektren von Thia-cyclopentan<sup>7</sup>, Thia-cyclohexan<sup>8, 9</sup>, Thia-cycloheptan<sup>9</sup> und Thia-cyclooctan gegenübergestellt.

Das Auffallendste ist die viel größere Zahl von Banden beim 8-gliedrigen Ring gegenüber den niedrigeren Ringhomologen. Dies ist zweifellos auf die hohe Symmetrie beim Tetrahydrothiophen und Thia-cyclohexan zurückzuführen, während bei den höhergliedrigen Ringen mangels einer bestimmten Molekülsymmetrie die Normalschwingungen der Polymethylenkette zur Geltung kommen. Ein ähnliches Verhalten zeigen die N-Heterocyclus (Abb. 2 und 3)<sup>7, 8, 10</sup>.

Die besprochenen Thia- und Dithia-cycloalkane besitzen bemerkenswerte Geruchseigenschaften.

Obwohl bei der Bildung der Thia-cycloalkane unter den angewandten milden Reaktionsbedingungen eine Ringverengerung nicht wahrschein-

<sup>7</sup> *H. Tschamler* und *H. Voetter*, Die Molekülspektren gesättigter Fünferinge. *Mh. Chem.* **83**, 302 (1952).

<sup>8</sup> *H. Voetter* und *H. Tschamler*, Die Molekülspektren gesättigter Sechseringe. *Mh. Chem.* **84**, 134 (1953).

<sup>9</sup> Beim Thia-cyclohexan zeigt sich völlige, beim Thia-cycloheptan fast völlige Identität unseres Spektrums im Vergleich mit den Ultrarotspektren von *N. J. Leonard* und *J. Figueras, Jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 918 (1952).

<sup>10</sup> Bezüglich der verwendeten 7- und 8-gliedrigen N-Heterocyclus sei auf Anm. 2 sowie *E. Šrepel*, Dissertation Wien (1943), und *Eugenie Fritzsche*, Dissertation Wien (1946), verwiesen. — N-Methyl-azacycloheptan und N-Methyl-azacyclooctan wurden von *R. Lukeš* und *J. Málek*, *Chem. Listy* **45**, 72 (1951); *Collect. Czech. Chem. Commun.* **16**, 23 (1951), auf anderem Wege dargestellt.

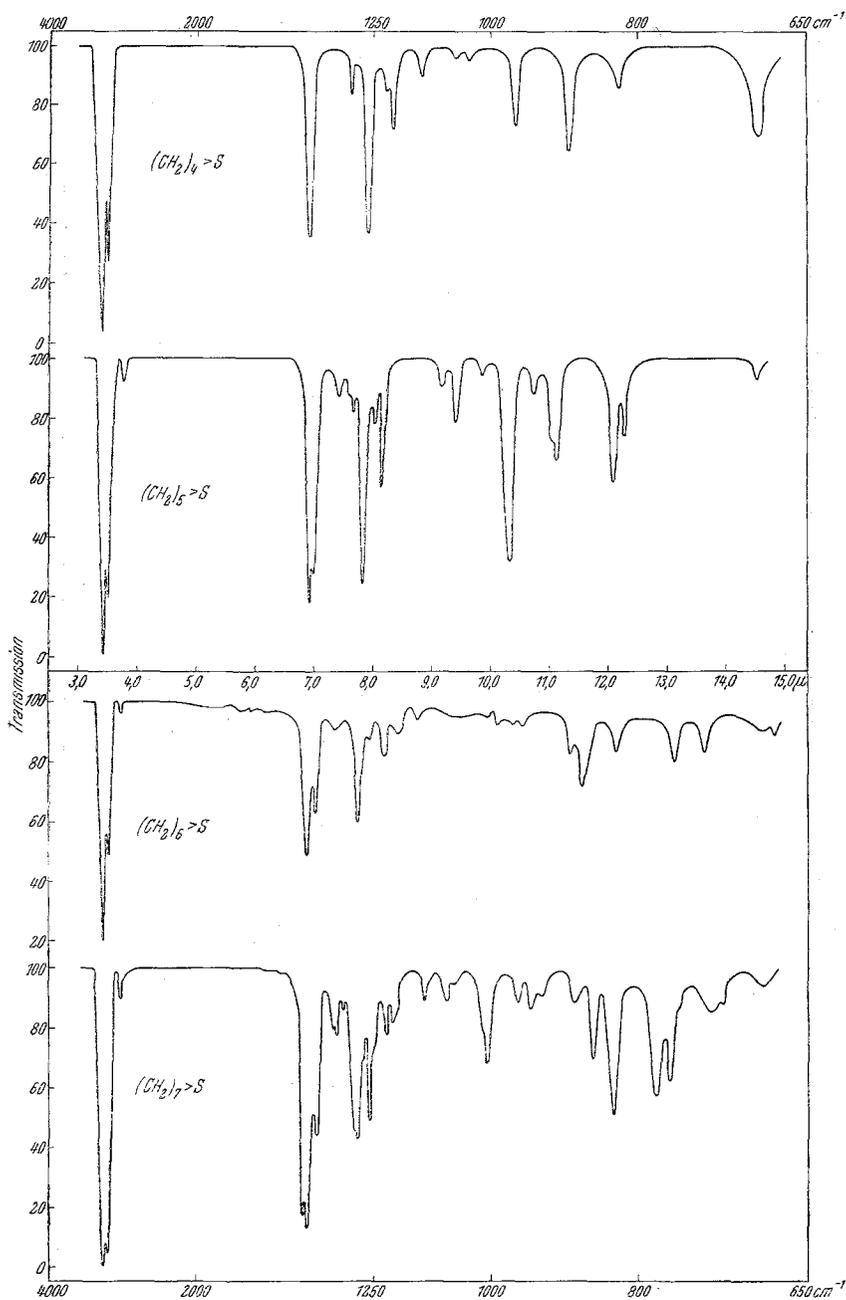


Abb. 1. [Ultrarot-Spektren der Thia-cycloalkane.

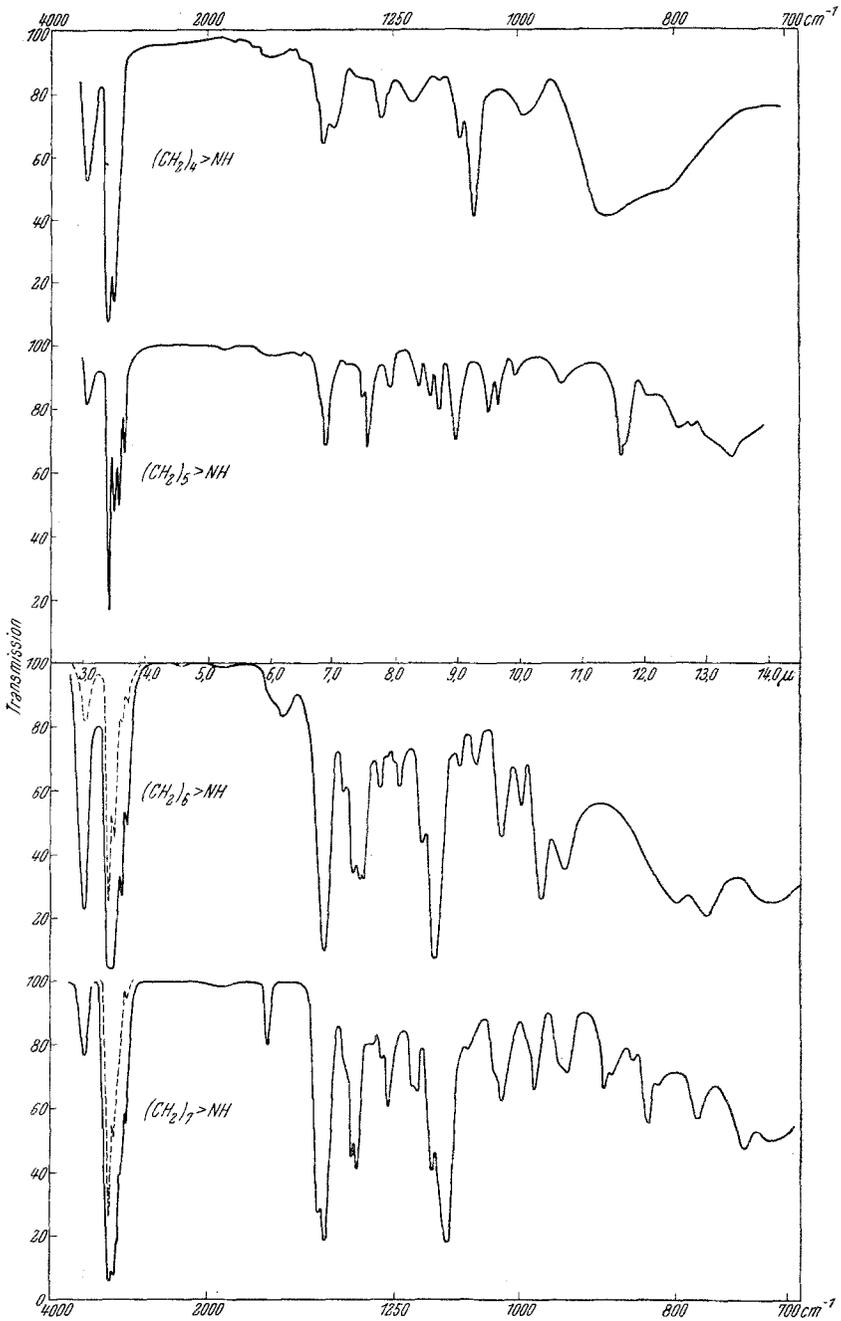


Abb. 2. Ultrarot-Spektren der Aza-cycloalkane.

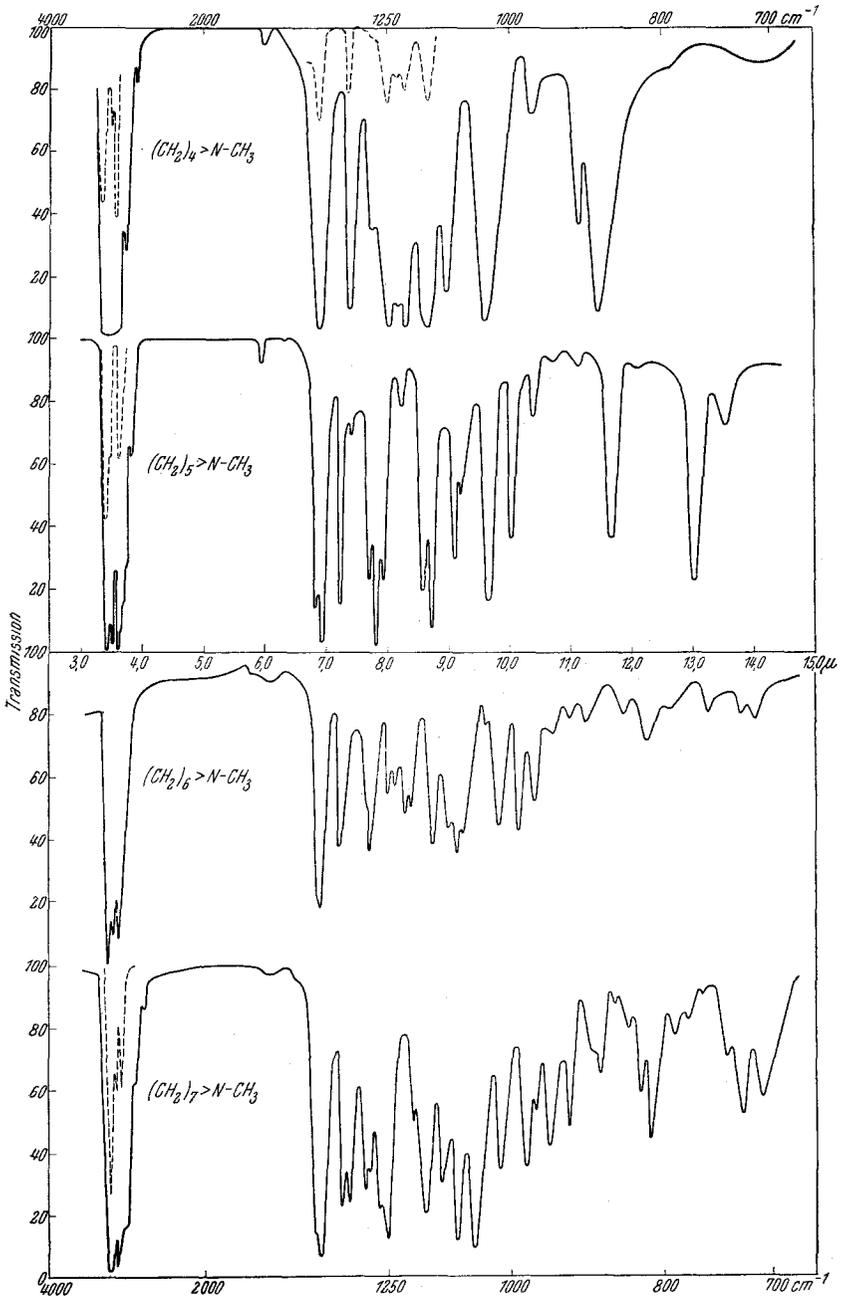
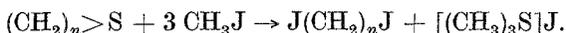


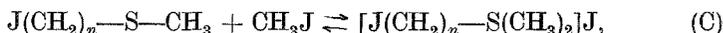
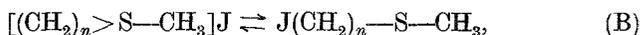
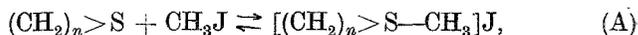
Abb. 3. Ultrarot-Spektren der N-Methyl-azacycloalkane.

lich ist, schien es mit Rücksicht auf die eingangs erwähnten Besonderheiten bei Ringen mittlerer Größe doch erwünscht, einen direkten chemisch-analytischen Beweis für die Struktur unserer monomeren Ringsulfide zu erbringen. Nach *A. Müller* und *A. F. Schütz*<sup>5</sup> unterliegen Tetrahydrothiophen, Thia-cyclohexan und Thia-cyclopentadecan beim Erhitzen mit Methyljodid in großem Überschuß einer Ringspaltung unter Herauslösung der gesamten Kohlenstoffkette als  $\omega,\omega'$ -Dijodalkan und Bildung von Trimethylsulfoniumjodid:



Eine Erklärung für den Reaktionsverlauf ergibt sich, wenn man — nach der Hypothese von *F. E. Ray* und *I. Levine*<sup>11</sup> (und anderen Forschern) für die Reaktion von Thioäthern und Alkylhalogeniden im allgemeinen — annimmt, daß die zunächst gebildeten Sulfoniumverbindungen in verschiedener Weise dissoziieren können und die Tendenz zur Bildung des beständigsten Salzes mit den einfachsten Radikalen, in den vorliegenden Fällen Trimethylsulfoniumjodid, besteht.

Die Bruttoreaktion läßt sich in Stufen zerlegen:



Das Gleichgewicht wird in (A), (C) und (E) durch den großen Überschuß an Methyljodid nach rechts verschoben; ebenso in (B) und (D), weil die rechts vorkommenden Thioäther durch das Methyljodid nach (C) und (E) aufgebraucht werden. — Es treten aber auch andere Reaktionen (unter Verharzung) auf.

Die aus den Ringsulfiden entstandenen Dijodalkane wurden zur Identifizierung in die  $\omega,\omega'$ -Diphenoxy- bzw.  $\omega,\omega'$ -Dinaphthoxy-alkane übergeführt. Die Ausbeute der Ringspaltung war beim Thia-cycloheptan etwa 60%, beim Thia-cyclooctan etwa 20% und beim Thia-cyclononan etwa 25% d. Th.

Es erschien nun von Interesse zu untersuchen, ob der Spaltungsmethode mit Methyljodid ein allgemeinerer Anwendungsbereich bei gesättigten Heterocyclen zukommt. Wir erhitzten die zu prüfenden

<sup>11</sup> *F. E. Ray* und *I. Levine*, *J. Org. Chem.* **2**, 267 (1937). — Siehe auch *R. F. Naylor*, *J. Chem. Soc. London* **1947**, 1107; **1949**, 2752. — *C. C. J. Culvenor*, *W. Davies* und *N. S. Heath*, *ibid.* **1949**, 285. — *G. B. Butler* und *B. M. Benjamin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1846 (1952).

Substanzen wie bei den cyclischen Sulfiden mit Methyljodid in großem Überschuß.

Es zeigte sich, daß die cyclischen Äther<sup>12</sup> Tetrahydrofuran, 1,6-Epoxyhexan (1,6-Oxidohexan),  $(\text{CH}_2)_6 > \text{O}$ , und Dioxan sämtlich in verschiedenem Ausmaß gespalten werden; und zwar Tetrahydrofuran zu etwa 16%, 1,6-Epoxyhexan zu etwa 60%, dagegen das Dioxan nur zu etwa 2,5% d. Th.

Obwohl Sulfonium<sup>13</sup> und Ammoniumverbindungen<sup>14</sup> hinsichtlich der Radikalverdrängung durch Methyl und einer einseitigen Öffnung von 3- und 4-gliedrigen Ringen bei der Behandlung mit Methyljodid Analogien aufweisen, konnten Pyrrolidin, Piperidin, Hexamethylenimin und Heptamethylenimin auf keine Weise mit Methyljodid aufgespalten werden. Dagegen wird der Trimethyleniminring unter Bildung von Trimethylen-dijodid und Tetramethylammoniumjodid zu etwa 73% gesprengt.

Im spirocyclischen N,N-Hexamethylen-piperidiniumjodid,  $[(\text{CH}_2)_6 > \text{N} < (\text{CH}_2)_5] \text{J}$ , wird jedoch der siebengliedrige Ring zu etwa 9% beiderseitig geöffnet. Diese Verbindung zeigt demnach im Verhalten gegen Methyljodid einen bemerkenswerten Unterschied gegenüber dem N,N-Dimethyl-hexamethyleniminiumjodid. Der Piperazinring bleibt unverändert.

Die Ringhomologen 1,5-Diaza-cyclooctan,  $\text{-(CH}_2)_3\text{NH(CH}_2)_3\text{NH-}$ , und 1,10-Diaza-cyclooctadecan,  $\text{-(CH}_2)_8\text{NH(CH}_2)_8\text{NH-}$ , werden dagegen zu etwa 50% bzw. etwa 40% gespalten.

In mehreren Fällen haben wir die am Stickstoff benzylierten oder p-toluolsulfonyl-substituierten cyclischen Imine mit Methyljodid erhitzt. Hierbei wurden diese Reste stets in bedeutendem Ausmaße durch Methyl verdrängt, gleichviel ob Ringspaltung eintrat oder nicht; dagegen wurden p-Nitrophenyl oder o,p-Dinitrophenyl nicht verdrängt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

### Experimenteller Teil<sup>15</sup>.

#### *Thia-cycloheptan und 1,8-Dithia-cyclotetradecan<sup>16</sup>.*

In 1 l lebhaft siedenden wasserfreien (mit 1% Petroleumbenzin vergällten) Alkohol (A.) wurden in stündlichen Abständen je 10 ml einer Lösung von

<sup>12</sup> Über die Spaltung substituierter Äthylenoxyde durch Methyljodid siehe *C. Paal*, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2971 (1888). — *P. Bedos*, C. r. acad. sci., Paris **183**, 563 (1926).

<sup>13</sup> Siehe hierzu die unter Anm. 5 und 11 angeführten Arbeiten und die dort zitierte Literatur.

<sup>14</sup> *S. Gabriel* und *R. Stelzner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2931 (1895). — *W. Marckwald* und *O. Frobenius*, ibid. **34**, 3544, 3553 (1901). — *P. Köhler*, Arch. Pharmaz. **240**, 238 (1902). — *H. O. Jones* und *J. R. Hill*, J. Chem. Soc. London **41**, 2083 (1907). — *M. Ridi*, Gazz. chim. ital. **71**, 100 (1941).

<sup>15</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>16</sup> Bearbeitet von *E. Funder-Fritzsche*.

24,4 g (0,1 Mol) 1,6-Dibromhexan in 500 ml A. und hierauf sogleich je 10 ml einer aus 4,6 g (0,2 Mol) Na bereiteten  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung in 500 ml A. durch den Rückfluß eingegossen. Die Sulfidlösung mußte wegen Zersetzlichkeit täglich frisch hergestellt werden. Man sättigte die Hälfte einer Lösung von 0,92 g Na in etwa 80 ml A. mit  $\text{H}_2\text{S}$ , fügte die 2. Hälfte hinzu und füllte auf 100 ml auf. Es wurden täglich 7 bis 9 Zusätze gemacht und die Lösung stets auch über Nacht im Sieden erhalten. Nach Abkühlen filtrierte man von einem Niederschlag (0,48 g, Polymere) ab, destillierte den Alkohol größtenteils über und unterwarf den Rückstand einer Wasserdampfdestillation. Die alkohol. Destillate gaben mit wäßr.  $\text{HgCl}_2$ -Lösung Fällungen; in den wäßr. Destillaten, die nicht mit  $\text{HgCl}_2$  behandelt wurden (insgesamt etwa 5 l), sammelten sich Öltröpfchen, die erstarrten (dimeres Ringsulfid). Im Destillationsrückstand blieben höhermolekulare Produkte zurück.

Aus den vereinigten Hg-Salzen (feucht 59 g) wurde durch Zersetzung mit Alkali und Wasserdampfdestillation das reine *Thia-cycloheptan* in 52%iger Ausbeute gewonnen. Sdp. 173 bis 174°. Es besitzt starken, gegenüber den niedrigeren Ringhomologen besseren Geruch.

$$d_4^{20} 0,9883, n_D^{20} 1,5137. \text{ Ber. } M_D 35,81^{17}. \text{ Gef. } M_D 35,39.$$

Die *Quecksilber(II)-chlorid-Verbindung*,  $(\text{CH}_2)_6 > \text{S}, \text{HgCl}_2$ , (aus Methanol) zersetzt sich schon beim Trocknen auf dem Wasserbad und in der Kapillare von etwa 150° an.

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{SHg} (387,74). \text{ Ber. C } 18,58, \text{ H } 3,12, \text{ Cl } 18,29. \\ \text{ Gef. C } 18,65, \text{ H } 2,95, \text{ Cl } 18,00.$$

Die obigen Niederschläge aus den wäßr. Destillaten waren fast reines *1,8-Dithia-cyclotetradecan*. Sie wurden vereinigt (0,6 g, 5,2% d. Th.) und aus Methanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 79°. Die Substanz ist bei Raumtemp. geruchlos, zeigt aber beim Erwärmen auf etwa 100° einen schwachen moschusartigen Geruch.

$$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{S}_2 (232,44). \text{ Ber. C } 62,00, \text{ H } 10,41, \text{ S } 27,59. \\ \text{ Gef. C } 62,20, \text{ H } 10,68, \text{ S } 27,13.$$

Molgewichtsbestimmung. 0,685, 0,676, 0,537 mg Substanz in 10,43, 11,31 mg Campher, bzw. in 16,03 mg Lactam der *cis*-Hexahydro-*p*-amino-benzoessäure<sup>18</sup>:  $\Delta = 10,7, 9,5, 6,3^\circ$ . Mol.-Gew. gef. 246, 252, 213.

Bestimmung der molaren Schmelzpunkterniedrigung. 0,837 mg Azobenzol, 0,578 mg Diphenylamin, 0,673 mg Phenanthren in 10,89, 10,24, 12,22 mg  $(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}$  gaben für  $\Delta$ : 2,4, 1,9, 1,8°. Daraus  $E = 5,7, 5,7, 5,8$ .

*Thia-cyclooctan und 1,9-Dithia-cyclohexadecan*<sup>19</sup>.

Da nach einem (gegenüber dem obigen) verbesserten Verfahren mit anteilweisen Zusätzen das Thia-cyclooctan nur in etwa 7%iger und daneben das dimere Ringsulfid in etwa 6%iger Ausbeute erhalten werden konnte, wurde

<sup>17</sup> Nach A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. J. Jeffery und J. Leicester, Chem. and Ind. 1950, 358.

<sup>18</sup> G. Wendi, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 426 (1942). Ausführung nach J. Pirsch, Angew. Chem. 51, 74 (1938).

<sup>19</sup> Bearbeitet von W. Konar.

unter Anwendung einer Zutropfvorrichtung<sup>20</sup> mit Wollfadenheber<sup>21</sup> (Abb. 4) eine Apparatur<sup>20</sup> benutzt, die eine kontinuierliche Durchführung der Cyclisierungsreaktion in sehr hoher Verdünnung unter Stickstoff bei völligem Luftausschluß ermöglichte. Als Lösungsmittel diente wasserfreier Alkohol wie oben (A.) und als Reaktionsgefäß ein 6-l-Schliffkolben mit 2 langen Rückflußkühlern und je einer angeschlossenen Zutropfvorrichtung. Man ließ die beiden Lösungen von 25,8 g (0,1 Mol) 1,7-Dibromheptan und der äquival. Menge Na<sub>2</sub>S in je 500 ml A. durch die beiden Kühler durch den Rückfluß in 3 l lebhaft siedenden A. in 146 Stdn. möglichst gleichmäßig<sup>22</sup> einlaufen und kochte hernach noch weitere 24 Stdn.

Der aus dem erkalteten Reaktionsgemisch abfiltrierte Niederschlag (4,9 g) war zufolge seiner Löslichkeitseigenschaften nicht einheitlich und enthielt nach der Analyse höchstwahrscheinlich Polymere. Nach Abdestillieren des Alkohols aus dem Filtrat, Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf, bis keine Öltröpfchen mehr übergangen, und Behandlung aller Destillate mit HgCl<sub>2</sub> ergab die Aufarbeitung der vereinigten Hg-Salze (22,8 g) 4,43 g (34% d. Th.) reines *Thia-cyclooctan* vom Sdp.<sub>10</sub> 70,5 bis 71°. Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>S (130,24).

Ber. C 64,55, H 10,84, S 24,62.

Gef. C 64,43, H 11,09, S 24,59.

$d_4^{20}$  0,9910,  $n_D^{20}$  1,5190. Ber.  $M_D$  40,46<sup>17</sup>.

Gef.  $M_D$  39,89.

Die *Quecksilber(II)-chlorid-Verbindung*, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>>S, HgCl<sub>2</sub>, schmilzt in geschlossener Kapillare bei 129 bis 129,5°.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>SHg (401,77).

Ber. C 20,93, H 3,51. Gef. C 21,16, H 3,82.

Das *Methyl-heptamethylen-sulfoniumjodid* bildet sich leicht in ätherischer Lösung bei Raumtemp. Blättchen vom Schmp. 125 bis 126° (Zers.).

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>JS (272,20). Ber. C 35,30, H 6,30, J 46,63.

Gef. C 35,40, H 6,31, J 46,52.

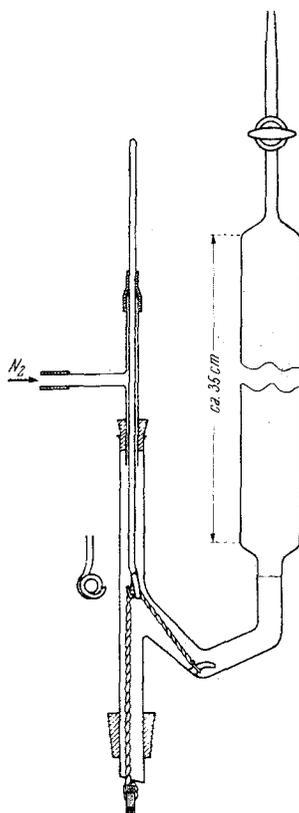


Abb. 4. Zutropfvorrichtung mit Wollfadenheber.

<sup>20</sup> W. Konar, Dissertation Wien (1951).

<sup>21</sup> H. Hunsdiecker und H. Erlbach, Chem. Ber. 80, 132 (1947).

<sup>22</sup> Bei der Na<sub>2</sub>S-Lösung wurde die Wirksamkeit des Wollfadenhebers im Verlauf des Versuches offensichtlich durch geringe Ausscheidung von Schwefel behindert. Indessen genügte Heben und Senken des Hebers, um sogleich wieder eine höhere Tropfgeschwindigkeit zu erreichen.

*Cyclo-heptamethylensulfon*; durch vorsichtiges Erwärmen von Thia-cyclooctan mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%ig)<sup>23</sup>. Farblose Nadelchen vom Schmp. 61°.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  (162,24). Ber. C 51,82, H 8,70, S 19,76.  
Gef. C 51,77, H 8,78, S 19,74.

*1,9-Dithia-cyclohexadecan*. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation nach der Cyclisierung wurde mit Äther erschöpfend extrahiert, der Äther-rückstand aus einem Kugelrohr im Hochvak. destilliert und das auskristallisierte Dimere abgesaugt (0,51 g, 3,9% d. Th.). Farblose Plättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 68 bis 69°. Die Substanz besitzt feinen, bei gelindem Erwärmen deutlicheren moschusartigen Geruch.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{S}_2$  (260,48). Ber. C 64,55, H 10,84, S 24,62.  
Gef. C 64,49, H 10,79, S 24,57.

Molgewichtsbestimmung. 0,1918, 0,3705 g Substanz in 13,17 g Benzol:  $\Delta = 0,309, 0,583^\circ$ . Mol.-Gew. gef. 240, 246.

*Thia-cyclononan und 1,10-Dithia-cyclooctadecan*<sup>19</sup>.

0,1 Mol 1,8-Dibromoctan und 0,2 Mol  $\text{Na}_2\text{S}$  wurden ähnlich wie beim Thia-cyclooctan beschrieben, in insgesamt 270 Stdn. umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 6,0 g Hg-Salze und daraus 0,95 g (6,6% d. Th.) *Thia-cyclononan* vom Sdp.<sub>10</sub> 62 bis 65°, von ziemlich intensivem, gegenüber dem Thia-cyclooctan milderem Geruch.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}$  (144,27). Ber. C 66,60, H 11,18, S 22,22.  
Gef. C 66,63, H 11,09, S 21,92.

$d_4^{20} 0,9858, n_D^{20} 1,5185$ . Ber.  $M_D 45,11^{17}$ . Gef.  $M_D 44,38$ .

Die *Quecksilber(II)-chlorid-Verbindung*,  $(\text{CH}_2)_3 > \text{S}, \text{HgCl}_2$ , schmilzt in zugeschmolzener Kapillare bei 92 bis 93°.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{SHg}$  (415,80). Ber. C 23,11, H 3,88. Gef. C 22,62, H 3,98.

*Methyl-octamethylen-sulfoniumjodid*, Farblose Blättchen vom Schmp. 124 bis 124,5° (Zers.).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{JS}$  (286,23). Ber. C 37,76, H 6,69, J 44,34.  
Gef. C 37,74, H 6,55, J 44,41.

*Cyclo-octamethylensulfon*. Farblose, glänzende Blättchen (aus Benzin). Schmp. 81,5 bis 82°.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  (176,27). Ber. C 54,51, H 9,15, S 18,19.  
Gef. C 54,68, H 9,23, S 18,19.

*1,10-Dithia-cyclooctadecan*. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation nach der Cyclisierung wurden 0,96 g (6,7% d. Th.) des Dimeren isoliert. Farblose Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 55 bis 55,5° von schwachem, entfernt moschusähnlichem Geruch mit einer Komponente des Thioäthergeruches.

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{S}_2$  (288,54). Ber. C 66,60, H 11,18, S 22,22.  
Gef. C 66,86, H 11,35, S 21,78.

<sup>23</sup> D. S. Tarbell und C. Weaver, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2941 (1941), Tetramethylensulfon.

## Ringspaltungen mit Methyljodid.

*Allgemeines.*

Die Spaltungsversuche wurden durch Erhitzen der Substanzen mit Methyljodid, fallweise unter Zusatz von Aceton<sup>24</sup>, im Einschmelzrohr (bei schwerlöslichen Stoffen im Schüttelbombenofen) durchgeführt. Nach unseren bisherigen Versuchen erscheint die Zweckmäßigkeit des Acetons noch zweifelhaft. Die durch Umkristallisieren gereinigten Reaktionsprodukte erwiesen sich als identisch mit den erwarteten Verbindungen. Die  $\omega, \omega'$ -Diphenoxy- und  $\omega, \omega'$ -Di- $\beta$ -naphthoxyalkane gaben in allen Fällen gut stimmende Analysenzahlen für C und H, die gleichen Schmelzpunkte wie die authentischen Vergleichspräparate und in den Mischproben mit den letzteren keine Schmelzpunktniedrigungen. Alle Jodide von quartären Ammoniumbasen zeigten bei der Titration mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung den richtigen Jodgehalt.

*Ringoxyde<sup>25</sup> und Ringsulfide<sup>16, 19</sup>.*

Aus den Reaktionsgemischen der Ringoxyde wurden die leichtflüchtigen Anteile abdestilliert und die Rückstände mit einem großen Überschuss von Na-Phenolat bzw. Na- $\beta$ -Naphtholat in wasserfr. Alkohol gekocht. Bei den Ringsulfiden wurden die entsprechenden Rückstände erst mit Äther und

Tabelle 1.

Substanz	g	CH <sub>3</sub> J g	Aceton ml	Temp. ° C	Erhit- zungs- dauer Stdn.	Reaktions- produkt	g	Schmp. ° C	Ring- spal- tung %
Tetra- hydro- furan	0,23	6,0	2,0	160	44	1,4- Diphen- oxybutan	0,12	99	16
1,6- Epoxy- hexan	0,21	5,5	1,5	160	48	1,6-Di- $\beta$ - naphthoxy- hexan	0,47	152	60
Dioxan	0,22	9,3	1,0	160	48	1,2-Di- $\beta$ - naphthoxy- äthan	0,04	217	2,5
Thia- cyclo- heptan	0,26	6,8	3,0	133 bis 149	17	1,6- phenoxy- hexan	0,36	82,5	60
Thia- cyclo- octan	0,22	11,3	—	143 bis 145	22	1,7-Di- $\beta$ - naphthoxy- heptan	0,13	68	20
Thia- cyclo- nonan	0,22	10,0	—	162	50	1,8-Di- $\beta$ - naphthoxy- octan	0,15	128	25

<sup>24</sup> E. Grischkewitsch-Trochimowski, J. russ. physik.-chem. Ges. 48, 951 (1916); Chem. Zbl. 1923 I, 1505.

<sup>25</sup> Bearbeitet von E. Rintersbacher-Wlasak.

Wasser aufgenommen, die ätherischen Lösungen mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und die Ätherrückstände wie oben weiterbehandelt. Die in der Tabelle 1 angegebenen Prozentzahlen für die Ringspaltung beziehen sich auf die isolierten, meist ziemlich reinen  $\omega, \omega'$ -Diphenoxy- bzw.  $\omega, \omega'$ -Di- $\beta$ -naphthoxyalkane.

#### *Ringimine*<sup>25</sup>.

*N-p-Toluolsulfonyl-trimethylenimin*<sup>26</sup> (0,30 g) wurde mit  $\text{CH}_3\text{J}$  (8 g) und wasserfreiem Aceton (1,5 ml) 50 Stdn. auf  $150^\circ$  erhitzt, der leichtflüchtige Anteil abdestilliert, der Rückstand mit Äther und Wasser aufgenommen, die ätherische Lösung mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und der ölige Rückstand der Ätherlösung mit wenig kaltem wasserfreiem Alkohol versetzt. Der hierbei entstandene Niederschlag von *p*-Toluolsulfojodid (0,38 g, 95% d. Th.) schmolz und zersetzte sich bei etwa  $75$  bis  $80^\circ$  (Lit.<sup>27</sup>  $84$  bis  $85^\circ$ ). Identifizierung durch Überführung in *p*-Toluolsulfamid (Mischschmp.). Aus der obigen alkohol. Lösung wurde mittels Na- $\beta$ -Naphtholats 1,3-Di- $\beta$ -naphthoxypropan (roh 0,34 g, 73% d. Th.) erhalten. Bei wiederholtem Auskochen des Eindampfrückstandes der obigen wäßr. Lösung (0,27 g, hellgelbe Kristalle) mit wenig wasserfreiem Alkohol blieben farblose Kristalle von *N*-Methyl-trimethylenimin-methyljodid<sup>28</sup> (0,05 g, 17% d. Th.) ungelöst, während Tetramethylammoniumjodid in Lösung ging.

*Pyrolidin* und  $\text{CH}_3\text{J}$  (Mole 1:10) ergab nach 24stündg. Erhitzen auf  $150$  bis  $160^\circ$  fast quantitativ *N,N*-Dimethylpyrrolidiniumjodid.

*N-p-Nitrophenyl-pyrrolidin*<sup>29</sup> gab mit  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  $120^\circ$  (13 Stdn.) bzw. mit Acetonzusatz auf  $150^\circ$  (48 Stdn.) erhitzt, fast zur Gänze unverändertes Ausgangsmaterial bzw. etwa 50% von diesem bei weitgehender Verkohlung.

*N-Benzoyl-pyrrolidin* (1,00 g) wurde mit  $\text{CH}_3\text{J}$  (8,2 g) 20 Stdn. auf  $135^\circ$  erhitzt. Die Aufarbeitung ergab *N,N*-Dimethyl-pyrrolidiniumjodid (0,30 g, 23% d. Th.), Benzoesäure (0,15 g, entsprechend einer 22%igen Bildung von Benzoyljodid, Schmp. und Mischschmp.  $121^\circ$ ) und unverändertes Ausgangsmaterial.

*N,N*-Dimethyl-piperidiniumjodid wurde durch  $\text{CH}_3\text{J}$  (mit Acetonzusatz) bei  $145^\circ$  (70 Stdn.) nicht verändert, bei  $155$  bis  $160^\circ$  (60 Stdn.) trat starke Verkohlung auf.

*N-p-Nitrophenyl-piperidin*<sup>30</sup> (0,70 g) und  $\text{CH}_3\text{J}$  (4,4 g) bildeten nach 19stündg. Erhitzen auf  $110^\circ$  das unseres Wissens noch nicht bekannte *N-Methyl-N-p-nitrophenyl-piperidiniumjodid*, welches aus dem Reaktionsgemisch nach Ätherzusatz ausfiel (0,37 g, 31% d. Th.). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), Zersp.  $141^\circ$ . Das restliche Ausgangsmaterial blieb unverändert.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$  (348,29). Ber. C 41,39, H 4,92, N 8,05, J 36,45.

Gef. C 41,45, H 4,88, N 8,38, J 36,28.

<sup>26</sup> W. Marckwald und A. v. Droste-Huelshoff, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 3265 (1898).

<sup>27</sup> R. Otto und J. Tröger, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 479 (1891).

<sup>28</sup> G. M. Gibson, J. Harley-Mason, A. Litherland und F. G. Mann, J. Chem. Soc. London **1942**, 174.

<sup>29</sup> J. E. Lu Valle, D. B. Glass und A. Weissberger, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2228 (1948).

<sup>30</sup> E. Lellmann und W. Geller, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2282 (1888).

Auch in einem bei 150° ausgeführten Versuch konnte eine Ringspaltung nicht herbeigeführt werden.

*N*-*o*,*p*-Dinitrophenyl-piperidin<sup>31</sup> wurde von CH<sub>3</sub>J (150°, 17 Stdn.) nicht angegriffen.

*N*-Benzoyl-piperidin und CH<sub>3</sub>J ergaben nach 20stündg. Erhitzen auf 160° etwa 50% N,N-Dimethyl-piperidiniumjodid und Benzoesäure.

*N*-*p*-Toluolsulfonyl-piperidin (0,95 g) wurde mit CH<sub>3</sub>J (9,5 g) und Aceton (4,5 ml) 24 Stdn. auf 150° erhitzt und nach Abdestillieren der leichtflüchtigen Anteile der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol versetzt, wobei sich *p*-Toluolsulfojodid ausschied (0,43 g, 38% d. Th.). Aus dem Eindampfrückstand des alkohol. Filtrats konnte N,N-Dimethyl-piperidiniumjodid (etwa 37%) isoliert werden.

*N*,*N*-Dimethyl-hexamethyleniminiumjodid<sup>32</sup> ergab nach 60stündg. Erhitzen mit CH<sub>3</sub>J (mit Acetonzusatz) auf 155 bis 160° nur unverändertes Ausgangsmaterial (neben wenig verkohlter Substanz).

*N*,*N*-Hexamethylen-piperidiniumjodid<sup>33</sup> (0,17 g) wurde mit CH<sub>3</sub>J (9 g) und Aceton (1,5 ml) 46 Stdn. auf 160° erhitzt (starke Verkohlung). Die Aufarbeitung und Behandlung mit Na-β-Naphtholat lieferte 1,6-Di-β-naphthoxyhexan (roh 0,02 g, 9% d. Th.).

*N*,*N*-Dimethyl-heptamethyleniminiumjodid, welches noch nicht bekannt zu sein scheint, wurde durch Behandlung von *N*-Methyl-azacycloctan<sup>2</sup> mit CH<sub>3</sub>J unter Kühlung dargestellt. Derbe Kristalle (aus Alkohol). Zersp. 268 bis 270°.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>NJ (269,18). Ber. C 40,16, H 7,49, J 47,15.

Gef. C 39,85, H 7,47, J 47,11.

Die Substanz wird durch CH<sub>3</sub>J (150°, 20 Stdn.) nicht angegriffen.

*N*,*N*'-Dimethyl-piperazin-bis-methyljodid blieb nach Erhitzen mit CH<sub>3</sub>J und etwas Aceton (160°, 48 Stdn.) unverändert.

*N*,*N*'-Di-*p*-toluolsulfonyl-1,5-diaza-cyclooctan<sup>26</sup> (0,30 g) wurde mit CH<sub>3</sub>J (4,3 g) und Aceton (1,5 ml) 48 Stdn. auf 160° erhitzt. Aus dem ziemlich verkohlten Reaktionsgemisch konnte Tetramethyl-ammoniumjodid (0,16 g, 53% d. Th.) und mittels Na-β-Naphtholats 1,3-Di-β-naphthoxypropan (0,23 g, 49% d. Th.) erhalten werden.

1,10-Diaza-cyclooctadecan<sup>34</sup> (0,11 g) und CH<sub>3</sub>J (6,5 g) mit Aceton (1,5 ml) ergaben nach 46stündg. Erhitzen auf 150 bis 155° neben Tetramethyl-ammoniumjodid (0,05 g, 29% d. Th.) nach Behandlung mit Na-β-Naphtholat 1,8-Di-β-naphthoxyoctan (roh 0,08 g, 23% d. Th.). Das *N*,*N*'-Di-*p*-toluolsulfonyl-Derivat dieser Base führte in einem ähnlichen Versuch zu noch besseren Ausbeuten, nämlich 43% bzw. 38% d. Th.

#### *ω*,*ω*'-Di-β-naphthoxyalkane<sup>25</sup>.

Aus der Reihe der für Vergleichszwecke durch etwa 10stündg. Kochen der Dibromalkane mit der 6fachen berechneten Menge Na-β-Naphtholat

<sup>31</sup> L. Spiegel und H. Kaufmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 681 (1908).

<sup>32</sup> A. Müller und A. Sauerwald, Mh. Chem. **48**, 731 (1927).

<sup>33</sup> A. Müller und E. Rölz, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 573 (1928).

<sup>34</sup> A. Müller und L. Kindlmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 421 (1941).

in wasserfreiem Alkohol in möglichst konz. Lösung in über 95%igen Rohausbeuten hergestellten und durch Umkristallisieren aus wasserfreiem Alkohol als farblose Kristalle erhaltenen  $\omega,\omega'$ -Di- $\beta$ -naphthoxyalkane sind die folgenden, wie es scheint, noch nicht bekannt:

*1,4-Di- $\beta$ -naphthoxybutan*, Schmp. 181°,

*1,5-Di- $\beta$ -naphthoxypentan*, Schmp. 78°,

*1,7-Di- $\beta$ -naphthoxyheptan*, Schmp. 68°,

*1,8-Di- $\beta$ -naphthoxyoctan*, Schmp. 128°.

Sämtliche Substanzen gaben bei der Analyse die richtigen Werte für C und H.

Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. *H. Wagner* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.