

Über die Einwirkung von elementarem Schwefel und Schwefelwasserstoff auf Acetophenon oder Propiophenon in Gegenwart von Aminen oder Ammoniak

Zur Kenntnis der Willgerodt—Kindler-Reaktion, 1. Mitt.

Von

F. Asinger und K. Halcour¹

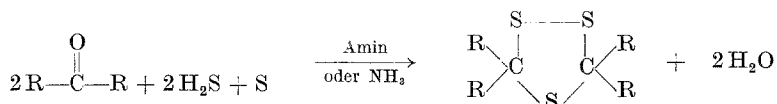
Aus dem Institut für Technische Chemie
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 6. September 1963)

Bei Einwirkung von H₂S und Aminen bzw. NH₃ auf Acetophenon bzw. Propiophenon entstehen in Gegenwart elementaren Schwefels Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfide, ohne Zusatz von Schwefel in der Hauptsache Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-disulfide. Die Struktur der linearen Di- und Polysulfide wurde durch Chlorolyse und Vergleich mit auf anderem Wege hergestellten Polysulfiden ermittelt.

Die Reaktionen verlaufen über Ketimine als Zwischenstufe. Diese Intermediärprodukte wurden synthetisiert und geben bei der H₂S-Behandlung gleichfalls Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-disulfide. Die Frage des Auftretens von Enaminen bei Verwendung von Morpholin als Aminkomponente wird diskutiert.

Vor einiger Zeit fanden wir, daß aliphatische Ketone mit Schwefelwasserstoff und Aminen bzw. Ammoniak in Gegenwart elementaren Schwefels bei 0° unter Bildung von 1,2,4-Trithiolanen reagieren².



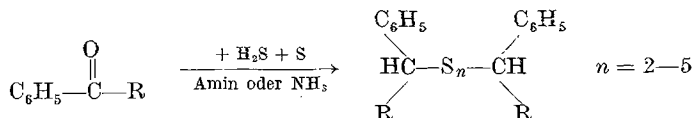
Die Trithiolansynthese unterscheidet sich hinsichtlich Ausgangsmaterialien nicht grundsätzlich von der zu Thiocarbonsäureamiden bzw.

¹ Teil der Dissertation von K. Halcour, T. H. Aachen, 1961.

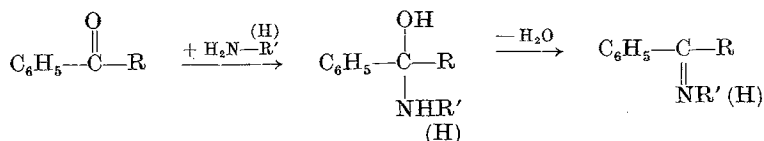
² F. Asinger, M. Thiel, G. Lippert, R. E. Pleßmann und J. Mennig, Angew. Chem. **70**, 372 (1958). F. Asinger, M. Thiel und G. Lippert, Ann. Chem. **627**, 195 (1959).

deren Hydrolyseprodukten führenden *Willgerodt—Kindler*-Reaktion, wenn man davon absieht, daß zur Trithiolanbildung H_2S -Anwesenheit unbedingt erforderlich und von vornherein gegeben ist. Bei der je nach Amin um $100\text{--}130^\circ$ höher liegenden Reaktionstemperatur der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion muß jedoch damit gerechnet werden, daß H_2S aus den Reaktionskomponenten entsteht³. Unter dieser Voraussetzung lag die Vermutung nahe, daß Trithiolane oder deren Vorstufen bei der Eliminierung (bzw. Reduktion) der CO-Gruppe im Verlauf der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion eine Rolle spielen⁴.

Bei der Übertragung der Trithiolansynthese auf Acetophenon und Propiophenon fanden wir aber, daß keine cyclischen, schwefelhaltigen Ringsysteme entstehen, sondern lineare Polysulfide.

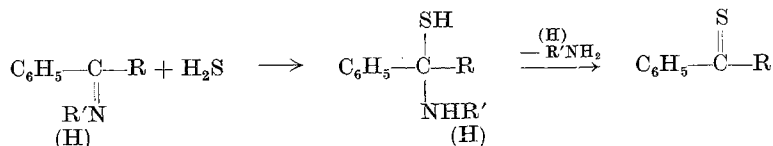


Die Reaktion verläuft wahrscheinlich primär über einen nucleophilen Angriff der basischen Komponente am Kohlenstoffatom der polarisierten Carbonylgruppe, worauf die gebildete geminale Aminohydroxyform zum Ketimin dehydratisiert wird.



Läßt man bei Raumtemperatur Schwefelwasserstoff auf die aus Acetophenon oder Propiophenon und z. B. *n*-Butylamin hergestellten Ketimine einwirken, beobachtet man zunächst eine intensive Blaufärbung (Thioketonbildung). Mit fortschreitender Reaktion tritt Aufhellung ein, und man erhält in guten Ausbeuten Bis-[1-phenyl-alkyl-(1)]-disulfide neben kleinen Mengen höher geschwefelter Produkte.

Der Verlauf dieser Umsetzung bis zur Thioketonstufe kann *nur* durch eine Anlagerung des H_2S an das Ketimin und darauffolgende Eliminierung desamins unter Bildung des Thioketons interpretiert werden.

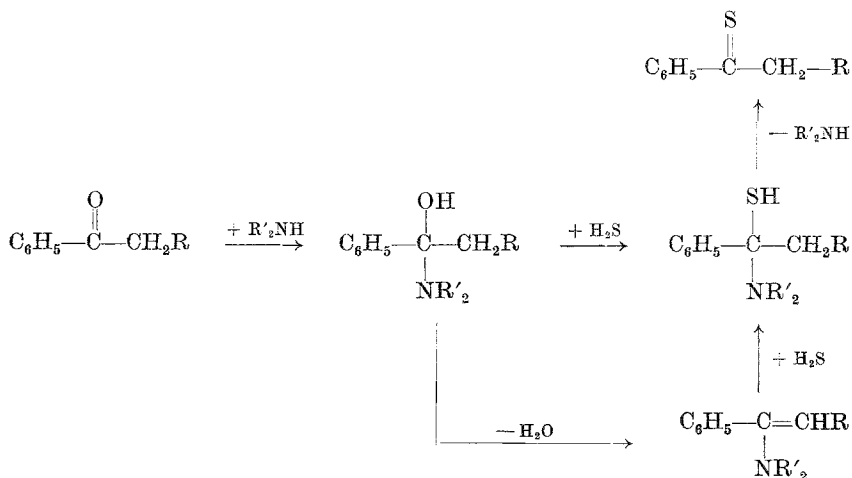


Ähnlich ist der Reaktionsverlauf, wenn statt *n*-Butylamin ein sek. Amin, z. B. Morpholin, eingesetzt wird. Zunächst bildet sich durch

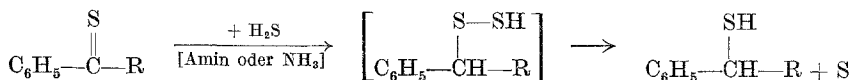
³ R. E. Davis und H. F. Nakshbendi, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2085 (1962).

⁴ Vgl. nachfolgende Mitt., Mh. Chem. **94**, 1047 (1963).

Addition des sek.amins an die Carbonylgruppe eine geminale Aminohydroxyverbindung, die mit Schwefelwasserstoff unter Ersatz der Hydroxy- durch eine Mercaptogruppe zum geminalen Aminomercaptan reagiert, das dann unter Eliminierung von Amin in das Thioketon übergeht. Durch Dehydratisierung der geminalen Aminohydroxyverbindung wäre intermediär auch die Entstehung von Enamin und aus diesem durch H_2S -Addition die Bildung des geminalen Aminomercaptans denkbar. Ein solcher Reaktionsablauf ist jedoch bei der angewandten niedrigen Arbeitstemperatur unwahrscheinlich und dürfte allenfalls als Nebenzweig der Reaktionskette eine Rolle spielen.



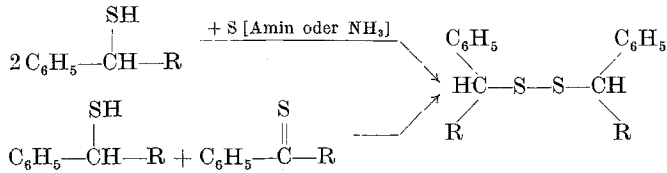
Die sich weiter abspielenden Umsetzungen sind unabhängig von der Art der basischen Komponente. Sie bestehen wahrscheinlich in einer Addition von Schwefelwasserstoff an das intermediär entstandene Thioketon, dessen Polarität durch die benachbarte Phenylgruppe bestimmt ist, so daß es zur Bildung eines Monoarylkalyldisulfans kommt, das Schwefel abspaltet und in ein Phenylalkylmercaptan übergeht⁵.



Das Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-disulfid kann nun entweder durch die dehydrierende Wirkung des elementaren Schwefels auf das Phenylalkylmercaptan (*McMillan—King-Reaktion*⁶) oder durch dessen Addition an noch unumgesetztes Thioketon entstehen.

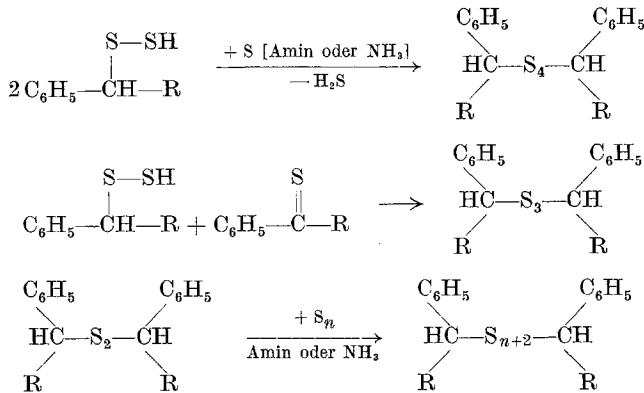
⁵ V. O. *Lukashevich* und M. M. *Sergejewa*, Dokl. Akad. Nauk UdSSR **67**, 1041 (1949); Chem. Abstr. **44**, 1921 g (1950). A. J. *Parker* und N. *Kharash*, Chem. Reviews **59**, 612 (1959).

⁶ F. H. *McMillan* und J. A. *King*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4143 (1948).



Daß aus Thioketonen bzw. Thioaldehyden und Mercaptanen mit benachbarter Phenylgruppe Disulfide entstehen können, ist bekannt⁷.

Die Bildung der Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfide läßt sich zwanglos dadurch erklären, daß die Monoarylalkyldisulfane vor ihrer partiellen Entschwefelung zu Mercaptanen durch Schwefel unter der katalytischen Wirkung von Aminen zu Tetrasulfiden dehydriert werden oder sich an Thioketon unter Trisulfidbildung addieren. Auch eine basisch katalysierte Aufschwefelung des Disulfids kann erfolgen⁸.



Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-disulfid wurde neben einem unbekanntem, öligen Produkt erstmals von *Baumann* und *Fromm*⁹ durch 7tägige Einwirkung von mit H₂S und NH₃ gesättigtem, wäßrigem Methanol auf Acetophenon erhalten; seine Konstitution wurde durch die Bildung von 1-Mercapto-1-phenyläthan bei der Umsetzung mit Zinkstaub in Eisessig bewiesen.

⁷ *H. Staudinger* und *H. Freudenberg*, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1579 (1928). *E. Bergmann*, *M. Magat* und *D. Wagenberg*, Ber. dtsh. chem. Ges. **63 B**, 2576 (1930). *G. F. Bloomfield*, J. Soc. chem. Ind. **67**, 14 (1948). *Y. Minoura*, Rubber Chem. and Technol. **31**, 615 (1958); Chem. Zbl. **1960**, 7871. *Y. Yukawa* und *Y. Kishi*, J. chem. Soc. Japan **72**, 371 (1951); Chem. Abstr. **46**, 7061 b (1952). *Y. Yukawa*, *F. Tokuda* und *S. Amano*, J. chem. Soc. Japan **73**, 498 (1952); Chem. Abstr. **48**, 2000 d (1954). *R. C. Moreau* und *N. Biju-Duval*, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1527. *H. E. Johnson* und *D. G. Crosby*, J. org. Chemistry **27**, 3692 (1962) (Reduktive Thioliierung).

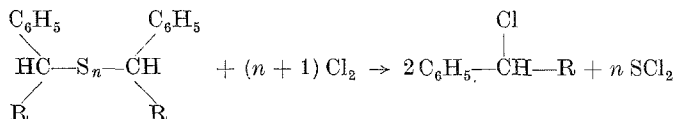
⁸ *J. N. Gurjanowa*, *Ja. K. Ssyarkin* und *L. Ss. Kusina*, Dokl. Akad. Nauk UdSSR **86**, 107 (1952); Chem. Zbl. **1953**, 2420.

⁹ *E. Baumann* und *E. Fromm*, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 907 (1895).

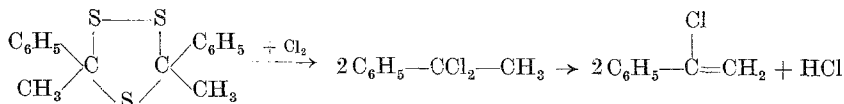
Die öligen Nebenprodukte, die die Autoren erhielten, wurden von uns als Gemische von Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-di- und -polysulfid erkannt.

Wie wir fanden, gibt Propiophenon analoge Produkte wie Acetophenon; die Reaktion verläuft jedoch etwas langsamer.

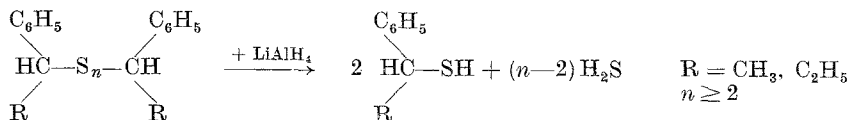
Zur Aufklärung der Struktur der öligen, schwefelhaltigen Produkte, wie sie bei den Reaktionen von Acetophenon bzw. Propiophenon mit Aminen oder Ammoniak und Schwefelwasserstoff — ggf. unter Zusatz von Schwefel — anfallen, unterwarfen wir sie der Chlorolyse in Methylenchloridlösung, wobei wir 1-Chlor-1-phenylalkane erhielten.



Bei Vorliegen cyclischer Schwefelverbindungen mit einer S—C—S-Gruppierung hätten 1,1-Dichlor-1-phenylalkane entstehen müssen, die aber sofort unter Dehydrochlorierung in die entsprechenden Styrol-derivate zerfallen¹⁰:



Die Reduktion der Di- und Polysulfide mit Lithiumalanat führt zur Bildung der entsprechenden Mercaptane.



Derartige Reduktionen zu Mercaptanen sind z. B. auch beim Diphenyldisulfid, Dibenzyldisulfid und Di-t-dodecyltrisulfid beobachtet worden¹¹.

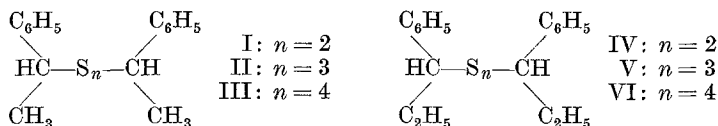
Eine reduktive Spaltung beweist die kettenförmige Struktur der schwefelhaltigen Ausgangsprodukte jedoch nicht eindeutig, da auch cyclische Verbindungen mit S—C—S-Gruppen bei Behandlung mit LiAlH₄ in Mercaptane übergehen¹².

¹⁰ E. Campaigne und W. B. Reid jr., J. org. Chemistry **12**, 807 (1947).
Ch. Dufraisse und J. E. Viel, Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 877 (1925).

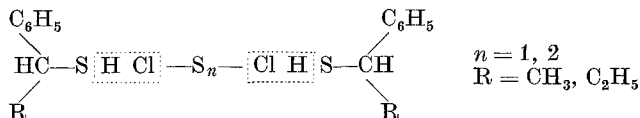
¹¹ R. C. Arnold, A. P. Lien und R. H. Alm, J. Amer. chem. Soc. **72**, 731 (1950).
M. Porter, B. Saville und A. A. Watson, J. chem. Soc. [London] **1963**, 346.

¹² T. L. Cairns, G. L. Evans, A. W. Larchar und B. C. McKusick, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3982 (1952).

Zum weiteren Strukturbeweis stellten wir die sich vom Acetophenon bzw. Propiophenon ableitenden Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-tri- und -tetrasulfide I—VI in reiner Form in Anlehnung an bekannte Verfahren¹³ her.



I wurde nach der Vorschrift von *Baumann* und *Fromm*⁹ dargestellt, IV in analoger Weise. Aus diesen wurde 1-Mercapto-1-phenyläthan bzw. 1-Mercapto-1-phenylpropan durch Reduktion mit Lithiumalanat synthetisiert und durch Umsetzung mit Schwefeldichlorid bzw. Dischwefeldichlorid in die Polysulfide II, III bzw. V und VI übergeführt:



Wir verglichen das chemische Verhalten und die physikalischen Daten sowie die UV- und IR-Spektren mit den oben erhaltenen Polysulfidgemischen. Alle Produkte verhielten sich bei der Chlorolyse gleich, und auch die Spektren der authentischen Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfide waren identisch mit den Spektren der Polysulfide, wie sie bei der Reaktion der Arylalkylketone mit Aminen oder Ammoniak, Schwefelwasserstoff und ggf. Schwefel anfallen.

Das UV-Absorptionsmaximum von I—III liegt jeweils bei 207 bis 217 m μ , das von IV—VI jeweils bei 209—217 m μ .

Die IR-Spektren wurden im NaCl-, KBr- und LiF-Bereich aufgenommen.

Im Bereich bis 15 μ (NaCl-Prisma) sind die Spektren von I—III bzw. von IV—VI untereinander gleich.

Im LiF-Bereich lassen sich folgende Banden erkennen:

Verbindung	CH ₃ -Valenzschwingung		CH-Valenzschwingung		CH ₂ -Valenzschwingung		
	asym.	sym.	Phenylkern	CH-Gruppe ¹⁴	phasen-gleich	gegen-phasig	
I—III	3,38 μ	3,50 μ	$\left\{ \begin{array}{l} 3,25 \mu \\ 3,28 \mu \\ 3,31 \mu \end{array} \right.$	3,43 μ	—	—	
IV—VI	3,38 μ	3,49 μ		$\left\{ \begin{array}{l} 3,25 \mu \\ 3,28 \mu \\ 3,31 \mu \end{array} \right.$	ist über- deckt	3,42 μ	3,49 μ

¹³ *H. Lecher* und *K. Simon*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2423 (1922). *H. Lecher*, l. c. **58**, 417 (1925). *J. O. Clayton* und *D. H. Etzler*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 974 (1947).

¹⁴ *A. Prozejsky* und *N. D. Coggeshall*, Analytic. Chem. **23**, 1611 (1951).

C—S- und S—S-Valenzschwingungen sind im KBr-Bereich zu sehen. Die C—S-Bande¹⁵ der Verbindungen I—VI erscheint bei 16,2 μ , und die S—S-Schwingung¹⁶ liegt je nach S-Kettenlänge im Bereich von 20 bis 22 μ , bei I: 21,6 μ , II: 20,8 μ , III: 20,4 μ , IV: —, V: 20,8 μ , VI: 20,4 μ .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfide aus Acetophenon bzw. Propiophenon, Aminen, Schwefelwasserstoff und Schwefel

Allgemeine Vorschrift

1 Mol Acetophenon bzw. Propiophenon und Amin werden bei bestimmter Temperatur (Thermostat) unter Rühren mit H₂S gesättigt. Einige Versuche erforderten Dioxanzusatz, da sonst das Reaktionsprodukt zu viskos wurde. Man fügt Schwefel zu und rührt unter weiterem Einleiten von H₂S 7 Stdn. bei gleicher Temperatur.

Das Reaktionsgemisch wird in einen Überschuß 50proz. Essigsäure gegossen. Man filtriert den ausgefallenen Schwefel ab, meist 80—100% der eingesetzten Menge. Den Hauptanteil der entstandenen Polysulfide erhält man aus dem Filtrat durch Abtrennen der unteren, öligen Schicht, während das restliche Polysulfid durch Ausäthern der wäßr. Phase gewonnen wird.

Aufarbeitung

Verfahren a): Äther. Phase und Ölanteil werden vereinigt und zur Entfernung gelösten Schwefels kurzzeitig bei 0° mit verd. wäßriger Ammoniumhydrogensulfidlösung gewaschen. Nach anschließendem Ausschütteln mit Wasser wird über Na₂SO₄ getrocknet und der Äther sowie evtl. noch vorhandene kleine Mengen Dioxan abdestilliert. Das nicht umgesetzte Keton (Umsatzangabe s. Tab. 1) entfernt man im Ölpumpenvakuum bei erhöhter Temperatur. Eine Probe des als Rückstand verbleibenden Polysulfidgemisches wird mit Aceton versetzt. Bleibt dabei Schwefel ungelöst zurück, so wird der gesamte Rückstand durch Behandlung mit Aceton und Filtration von restlichen Schwefelanteilen befreit und aus dem Filtrat Aceton bei 60°/12 Torr abgetrieben.

Verfahren b): Bei dem Versuch 7 (Tab. 1) scheiden sich aus dem Polysulfidgemisch nach einiger Zeit Kristalle ab. Diese werden zunächst aus Methanol umkristallisiert, wobei 3,5 g (3% d. Th.) 2,4-Diphenylthiophen als

¹⁵ H. W. Thompson und D. J. Dupre, Trans. Faraday Soc. **36**, 805 (1940); Chem. Abstr. **34**, 7744 (1940). H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] **1948**, 328. I. F. Trotter und H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] **1946**, 481. N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. **46**, 429 (1950); Chem. Abstr. **44**, 9800 d (1950). J. Cymerman und J. B. Willis, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1332.

¹⁶ J. Tsurugi und T. Nakabayashi, J. org. Chemistry **25**, 1744 (1960).

farblose, schuppenförmige Kristalle anfallen, die sich am Tageslicht rosa färben. Schmp. 120—121°, Mischschmp. mit 2,4-Diphenylthiophen 120°.

$C_{16}H_{12}S$ (236,3). Ber. C 81,31, H 5,19, S 13,57.
Gef. C 81,15, H 5,44, S 13,46.
Mol.-Gew. 238 (Benzol).

*Indophenintest*¹⁷: Eine verd. Lösung von Isatin in konz. H_2SO_4 wird durch die Kristalle grün gefärbt.

Die Absorptionsmaxima des UV-Spektrums sind identisch mit den in der Literatur^{17, 18} angegebenen Werten:

nach Lit.: 251 $m\mu$, 257—259 $m\mu$, 265 $m\mu$, 281 $m\mu$;
gefunden: 251 $m\mu$, 257,5 $m\mu$, 265 $m\mu$, 281 $m\mu$.

Die verbleibende Mutterlauge wird eingedampft, die Ölanteile von den Kristallen abgesaugt und die Kristalle aus Petroläther (Sdp. 40—60°) umkristallisiert. Es wurden 8,2 g (4% d. Th.) *N-n-Butyl-phenylthioacetamid* gewonnen. Schmp. 66—67°; Mischschmp. mit authent. Amid¹⁹: 66—67°.

$C_{12}H_{17}NS$ (207,3). Ber. C 69,51, H 8,26, N 6,76, S 15,46.
Gef. C 69,77, H 8,25, N 6,78, S 15,43.
Mol.-Gew. 220 (Benzol).

UV-Absorptionsmaxima: 212 $m\mu$ und 267 $m\mu$.

Das ölige Produkt enthält noch Reste von 2,4-Diphenylthiophen und *N-n-Butyl-phenylthioacetamid*, die nicht kristallin abgetrennt werden konnten, so daß die Analysenergebnisse nicht genau auf Polysulfid A (vgl. Tab. 2) zutreffen.

Verfahren c): Das bei Versuch 9 (Tab. 1) kristallin erhaltene Reaktionsprodukt zeigt eine negative Reaktion mit Isatin— H_2SO_4 (Abwesenheit von 2,4-Diphenylthiophen). Es wird aus Petroläther (Sdp. 40—60°) umkristallisiert, wobei 134 g (65% d. Th.) *N-n-Butyl-phenylthioacetamid* vom Schmp. 66° gewonnen werden. Mischschmp.: 66°.

$C_{12}H_{17}NS$ (207,3). Ber. C 69,51, H 8,26, N 6,76, S 15,46.
Gef. C 69,49, H 8,28, N 6,67, S 15,64.
Mol.-Gew. 212 (Benzol).

UV-Absorptionsmaxima: 212 $m\mu$ und 267 $m\mu$.

Verfahren d): Bei den Versuchen 8, 10, 11 und 12 (Tab. 1) wird das Reaktionsgemisch in $CHCl_3$ gelöst und mit Wasser, verd. HCl und nochmals mit Wasser gewaschen, $CHCl_3$ bei 12 Torr abgedampft und der verbleibende Rückstand mit dem 5fachen Volumen 50proz. H_2SO_4 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird dreimal mit Äther, die äther. Phase mit 10proz. NaOH gut ausgeschüttelt.

Aus der äther. Phase werden die Polysulfide nach Waschen mit Ammoniumhydrogensulfidlösung und Wasser durch Einengen gewonnen.

¹⁷ M. T. Bogert und P. P. Herrera, J. Amer. chem. Soc. **45**, 238 (1923).

¹⁸ E. Campaigne, J. Amer. chem. Soc. **66**, 684 (1944). P. Demerseman, N. P. Bui-Hoi, R. Royer und A. Cheutin, J. chem. Soc. [London] **1954**, 720. W. E. Parham und V. J. Traynelis, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4960 (1954). F. Asinger, M. Thiel, P. Püchel, F. Haaf und W. Schäfer, Ann. Chem. **660**, 85 (1962).

¹⁹ P. Püchel, Dissertation, Univ. Halle, 1959.

Die wäßrige, alkalische Phase wird mit 10proz. H_2SO_4 angesäuert und dreimal ausgeäthert. Die vereinigten äther. Extrakte dampft man ein und erhält rohe *Phenyllessigsäure*.

Die Ausbeuten betragen bei

Versuch 8: 16,3 g (12% d. Th.),

Versuch 10: 77,5 g (57% d. Th.),

Versuch 11: 83 g (61% d. Th.) und bei

Versuch 12: 0%.

Schmp. nach Umkristallisieren aus H_2O in allen Fällen 77° , Mischschmp. mit Phenyllessigsäure $76-77^\circ$.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1, die Analysenwerte der Polysulfide in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 1. Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-polysulfid (A) bzw. Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-polysulfid (B) aus Acetophenon (Ap) bzw. Propiophenon (Pp), *n*-Butylamin (BA) oder Morpholin (Mo), H_2S und Schwefel

Nr.	Keton 1 Mol	Schwefel g-At.	Amin Mol	Dioxan ml	Reakt.- Temp.	Auf- arbeitungs- Verfahren	Keton- umsatz %	Polysulfid %*
1	Ap	0,5	1 BA	250	— 10°	a	5	115 A
2	Ap	0,5	1 BA	—	0°	a	20	110 A
3	Ap	3	1 BA	750	20°	a	28	112 A
4	Ap	1,5	1 BA	—	25°	a	31	106 A
5	Ap	0,5	1 BA	—	30°	a	88	115 A
6	Ap	0,5	1 Mo	—	30°	a	26	108 A
7	Ap	1,5	1 BA	—	85°	b	100	115 A
8	Ap	3	1 BA	250	90°	d	100	127 A
9	Ap	3	1 BA	250	100°	c	100	25 A
10	Ap	3	1 BA	250	130°	d	100	48 A
11	Ap	6	2 BA	1000	130°	d	100	42 A
12	Ap	1,5	1 Mo	—	85°	d	100	108 A
13	Pp	0,5	1 BA	—	20°	a	66	104 B
14	Pp	0,5	1 Mo	—	20°	a	10	107 B

* Angegeben sind Gew.% Polysulfid, bezogen auf umgesetztes Keton.

Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-di- und -polysulfide aus Acetophenon bzw. Propiophenon, Aminen und H_2S

Allgemeine Vorschrift

In das Gemisch aus Arylalkylketon und Amin (*n*-Butylamin oder Morpholin) wird bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Zeit unter Rühren H_2S eingeleitet.

Bei den Versuchen 3, 4 und 6 (Tab. 3) wird das Gemisch aus Keton und Amin zunächst bei Raumtemp. mit H_2S gesättigt und dann auf 130° erwärmt.

Aufarbeitung

Das Reaktionsgemisch trennt sich nach kurzer Zeit. Die untere, hellgelbe Phase wird abgetrennt und enthält den Hauptanteil an Polysulfid.

Die obere dunkelbraune Phase (Butylaminhydrogensulfid) wird mit H_2O verdünnt, wobei sich weiteres Polysulfid abscheidet, das abgetrennt wird.

Tabelle 2. Analysenwerte zu den Produkten der Tab. 1

Nr.	Gefunden			Mol.-Gew.*	n_D^{20}	Mittlere S-Kettenlänge
	% C	% H	% S			
1	56,94	5,45	37,56	342	1,654	4
2	62,75	5,93	31,17	300	1,640	3
3	56,41	5,32	37,40	333	1,661	4
4	55,19	5,13	39,21	363	1,677	4—5
5	57,50	5,61	35,94	320	1,661	3—4
6	61,56	5,77	32,83	306	1,636	2—3
7	65,25	6,41	25,15	237	1,619	2—3
8	55,27	5,28	39,02	342	1,666	4
9	67,71	6,15	25,92	281	1,622	2—3
10	62,64	5,98	31,35	302	1,636	3
11	62,72	6,08	31,24	298	1,635	3
12	59,17	5,61	35,26	317	1,649	3—4
13	65,86	6,75	26,87	325	1,609	2—3
14	60,73	6,06	32,83	365	1,630	3—4
Verb.		Berechnet			**	Summenformel
I	70,03	6,61	23,37	274,4	1,610	C ₁₆ H ₁₈ S ₂
II	62,70	5,93	31,39	306,5	1,633	C ₁₆ H ₁₈ S ₃
III	56,76	5,37	37,88	338,6	1,660	C ₁₆ H ₁₈ S ₄
IV	71,47	7,33	21,20	302,5	1,592	C ₁₈ H ₂₂ S ₂
V	64,61	6,63	28,76	334,6	1,615	C ₁₈ H ₂₂ S ₃
VI	58,97	6,05	34,99	366,6	1,637	C ₁₈ H ₂₂ S ₄

* In Benzol bestimmt.

** n_D^{20} der reinen Verbindungen I—VI.

Die vereinigten Polysulfidanteile werden zweimal mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet; evtl. nicht umgesetztes Acetophenon wird im Ölpumpenvak. bei 100° Badtemp. abdestilliert. Zurück bleibt das *Polysulfid*. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 und die Analysenwerte in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-polysulfid (A) bzw. Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-polysulfid (B) aus Acetophenon (Ap) bzw. Propiophenon (Pp), *n*-Butylamin (BA) oder Morpholin (Mo) und H₂S

Nr.	Keton 1 Mol	Amin Mol	Reakt.-Temp.	Reakt.-Zeit, Stdn.	Keton-Umsatz %	Polysulfid*
1	Ap	1 Mo	20°	14	29	106 A
2	Ap	1 BA	20°	14	95	104 A
3	Ap	2 BA	130°	4	100	92 A
4	Ap	2 Mo	130°	4	100	98 A
5	Pp	2 BA	30°	20	85	100 B
6	Pp	2 BA	130°	4	100	94 B

* Angegeben sind Gew.% Polysulfid, bezogen auf umgesetztes Keton.

Tabelle 4. Analysenwerte zu den Produkten der Tab. 3
(Berechnete Werte vgl. Tab. 2)

Nr.	% C	Gefunden		Mol.-Gew.*	n_D^{20}	Mittlere S-Kettenlänge
		% H	% S			
1	64,62	6,12	29,21	295	1,626	2—3
2	69,43	6,36	24,23	276	1,612	2
3	62,18	5,93	31,46	304	1,635	3
4	67,92	6,50	25,31	277	1,619	2—3
5	71,13	7,26	21,34	297	1,593	2
6	70,31	7,19	22,01	310	1,593	2

* In Benzol bestimmt.

Umsetzung von Acetophenon mit NH₃ und H₂S⁹

In eine Mischung von Methanol/Wasser (65:35 Vol.) wird NH₃ und dann H₂S unter Wasserkühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Anschließend gibt man 8—10 Gew.% Acetophenon zu und schüttelt die Mischung kräftig durch. Das Acetophenon löst sich zunächst vollkommen auf. Bereits nach kurzer Zeit scheidet sich ein öliges, anfangs bläulich gefärbtes Produkt ab. Die Mischung wird während 1 Woche bei Raumtemp. aufbewahrt und zweimal täglich durchgeschüttelt.

Das sich abscheidende Öl trennt man ab und behandelt es so lange mit H₂O, bis kein Sulfid mehr im Waschwasser nachgewiesen werden kann. Evtl. nicht umgesetztes Acetophenon treibt man bei 1 Torr (Badtemp. 100°) ab.

Die vom Reaktionsprodukt getrennte methanol. Lösung kann für weitere Ansätze benutzt werden, wobei nur erforderlich ist, in die Mischung von Zeit zu Zeit H₂S einzuleiten.

Bei Einsatz frischer Ammoniumsulfidlösung beträgt der Acetophenonumsatz 100%. Bezogen auf umgesetztes Acetophenon, erhält man 100—120 Gew.%; n_D^{20} : 1,608—1,615.

Durch Animpfen mit kristallinem I und mehrmaliges Abkühlen auf —20° erhält man das wenig Kristallisationsneigung zeigende *Disulfid I*. Ausb.: 15—20% d. Th.

I kann aus Eisessig oder sogar aus *n*-Butylamin kristallisiert, mit H₂O gewaschen und nach dem Trocknen in analysenreiner Form erhalten werden. *Baumann* und *Fromm*⁹ benutzten zum Umkristallisieren den weniger geeigneten Äthylalkohol. Schmp. 57° (Eisessig); UV-Absorptionsmaxima: 217 m μ .

C₁₆H₁₈S₂ (274,4). Ber. C 70,03, H 6,61, S 23,37.

Gef. C 70,05, H 6,58, S 23,31.

Mol.-Gew. 256 (Benzol).

Aus dem verbleibenden öligen Reaktionsprodukt werden Spuren Acetophenon durch Wasserdampfdestillation entfernt. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ resultiert ein gelbes Öl, n_D^{20} : 1,614—1,621, das im Mittel folgende Analysenwerte ergibt:

I: C₁₆H₁₈S₂ (274,4). Ber. C 70,03, H 6,61, S 23,37.II: C₁₆H₁₈S₃ (306,5). Ber. C 62,70, H 5,93, S 31,39.

Gef. C 68,0, H 6,4, S 25,5.

Mol.-Gew. 275 (Benzol).

UV-Absorptionsmaxima: 214—217 m μ .

Das ölige Produkt besteht aus einem *Gemisch* von viel I und wenig II und III, aus dem durch Auflösen in *n*-Butylamin bei -20° nach kurzer Zeit ein weiterer Teil des gelösten I auskristallisiert.

Propiophenon, NH₃ und H₂S

Unter den vorstehend für Acetophenon beschriebenen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen erhält man bei 100proz. Propiophenonumsatz 108 Gew.% IV neben etwas V und VI.

IV: C₁₈H₂₂S₂ (302,5). Ber. C 71,47, H 7,33, S 21,20.

V: C₁₈H₂₂S₃ (334,6). Ber. C 64,61, H 6,63, S 28,76.

Gef. C 69,69, H 7,28, S 22,80.

Mol.-Gew. 306 (Benzol)

Dieses Öl ließ sich nicht kristallisieren. Durch wiederholte Vakuumdestillation über eine 10 cm-Kolonnen ließ sich jedoch das *Disulfid IV* in reiner Form als farbloses Öl isolieren. Sdp._{0,1}: 165—168°; Sdp._{0,5}: 175 bis 177°; n_D^{20} : 1,5910; d_4^{20} : 1,0695.

C₁₈H₂₂S₂ (302,5). Ber. C 71,47, H 7,33, S 21,20.

Gef. C 71,42, H 7,29, S 21,28.

Mol.-Gew. 294 (Benzol)

UV-Absorptionsmaxima: 212 m μ .

Synthese definierter Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfide

1-Mercapto-1-phenyläthan

Zu 76 g (0,2 Mol) LiAlH₄ in 50 ccm absol. Äther wird langsam eine Lösung von 27,4 g (0,1 Mol) I in 20 ccm absol. Äther getropft. Das Reaktionsgemisch wird danach 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei gut gerührt wird. Dann werden tropfenweise bei kräftigem Rühren und unter Eiswasserkühlung 160 ccm 25proz. H₂SO₄ zugegeben. Nach beendeter Reaktion trennt man die äther. Phase ab und schüttelt die wäßrige Schicht dreimal mit Äther aus. Nach Eindampfen der vereinigten äther. Auszüge unterwirft man den Rückstand der Vakuumdestillation. Sdp.₁₄: 83—84°; n_D^{20} : 1,557 (nach ²⁰: Sdp.₁₄: 83—84°; n_D^{20} : 1,557). Ausb.: 26 g (94% d. Th.).

Durch Oxydation mit äthanol. Jodlösung erhält man nach 5 Tagen bei Raumtemp. in 88% Ausb. I (Schmp. 57°) zurück.

Mit Quecksilber(II)-chlorid wird C₆H₅—CH(CH₃)—S—HgCl erhalten. Schmp. 74° (nach ²¹: 73,5°).

Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-tri- und -tetrasulfid (II und III)¹³

Zu 0,1 Mol 1-Mercapto-1-phenyläthan in 50 ccm getrocknetem Petroläther (Sdp. 40—60°) werden 0,1 Mol frisch destilliertes SCl₂ (Sdp. 59°) bzw. S₂Cl₂ (Sdp.₁₄: 35—36°), gelöst in 30 ccm trockenem Petroläther (Sdp. 40—60°), getropft. Unter geringem Temperaturanstieg entwickelt sich HCl. Nach beendeter Zugabe werden abermals 0,1 Mol 1-Mercapto-1-phenyläthan in 50 ccm trockenem Petroläther zugetropft, wobei wieder HCl austritt. Eine Tem-

²⁰ L. Palfray, S. Sabatay und D. Sontag, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **194**, 102 (1932).

²¹ B. Holmberg, Ark. Kem. Mineralog., Geol. Ser. **12 A**, Nr. 14, 1—10 (1937); Chem. Zbl. **1937**, II, 566.

peraturerhöhung erfolgt nicht mehr. Man erhitzt noch 1 Stde. unter Rückfluß und destilliert dann den Petroläther ab. Der aus II bzw. III bestehende Rückstand wird 1 Stde. bei 100° u. 1 Torr von Lösungsmittelresten befreit.

II (vgl. dazu ²²): Ausb. 30,5 g (99% d. Th.), hellgelbes, in Methanol schwer lösliches Öl, das sich im Ölpumpenvakuum nicht unzersetzt destillieren läßt. n_D^{20} : 1,6330; d_4^{20} : 1,1540; UV-Absorptionsmaximum: 217 μ .

$C_{16}H_{18}S_3$ (306,5). Ber. C 62,70, H 5,93, S 31,39.
Gef. C 62,10, H 5,89, S 31,18.
Mol.-Gew. 291 (Benzol).

III: Ausb. 33,3 g (98,4% d. Th.), gelbes, viskoses, in Methanol schwer lösliches Öl. n_D^{20} : 1,6600; d_4^{20} : 1,2066; UV-Absorptionsmaximum: 217 μ .

$C_{16}H_{18}S_4$ (338,6). Ber. C 56,76, H 5,37, S 37,88.
Gef. C 56,69, H 5,32, S 37,79.
Mol.-Gew. 325 (Benzol).

1-Mercapto-1-phenylpropan

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von 1-Mercapto-1-phenyläthan; als Ausgangsprodukt wird IV (Vorschrift S. 1040) benutzt. Ausb. 88% d. Th.; Sdp.₁₃: 95—97° (nach ²³; Sdp.₁₅: 103—104°); n_D^{20} : 1,5472; d_4^{20} : 1,0002.

$C_9H_{12}S$ (152,3). Ber. C 71,00, H 7,94, S 21,06.
Gef. C 70,92, H 8,00, S 21,14.
Mol.-Gew. 145 (Benzol).

Die Oxydation mit alkohol. Jodlösung ergibt in 84% Ausb. IV. Sdp._{0,3}: 170—172°; n_D^{20} : 1,591.

$C_{18}H_{22}S_2$ (302,5). Ber. C 71,47, H 7,33, S 21,20.
Gef. C 71,50, H 7,39, S 21,08.
Mol.-Gew. 288 (Benzol).

Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-tri- und -tetrasulfid (V und VI)

Es wird nach der für II und III angegebenen Vorschrift gearbeitet; als Mercaptan wird 1-Mercapto-1-phenylpropan eingesetzt.

V, ein fast farbloses, in Methanol schwer lösliches Öl, ist im Ölpumpenvakuum nur unter Zersetzung zu destillieren. Ausbeute 33,4 g (100% d. Th.); n_D^{20} : 1,6150; d_4^{20} : 1,1134; UV-Absorptionsmaximum: 217 μ .

$C_{18}H_{22}S_3$ (334,6). Ber. C 64,61, H 6,63, S 28,76.
Gef. C 64,96, H 6,78, S 28,48.
Mol.-Gew. 314 (Benzol).

VI: Ausb. 36,6 g (100% d. Th.), gelbes, viskoses, in Methanol schwer lösliches Öl. n_D^{20} : 1,6370; d_4^{20} : 1,589; UV-Absorptionsmaximum: 217 μ .

$C_{18}H_{22}S_4$ (366,6). Ber. C 58,97, H 6,05, S 34,99.
Gef. C 58,81, H 5,99, S 35,01.
Mol.-Gew. 356 (Benzol).

²² D. A. S. 1106316 vom 10. 5. 1961, H. Distler und Mitarbb., BASF; Chem. Abstr. 56, 2333 (1962).

²³ P. A. Levene und L. A. Mikeska, J. biol. Chemistry 70, 378 (1926); Chem. Zbl. 1927 I, 596.

Strukturermittlung der Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfide durch Chlorolyse, Synthese der bei der Chlorolyse zu erwartenden Produkte

1-Chlor-1-phenyläthan: 122 g (1 Mol) 1-Hydroxy-1-phenyläthan*, 79 g (1 Mol) Pyridin und 125 g (1,05 Mol) SOCl_2 werden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man kühlt ab, wäscht mit H_2O und trocknet über Na_2SO_4 . Die Destillation ergibt 101 g (72% d. Th.). Sdp.₁₁: 70—71°; n_D^{20} : 1,5272 (nach ²⁴: Sdp.₁₄: 74—75°; n_D^{20} : 1,5273); UV-Absorptionsmaxima: 214,4 μ sowie schwach bei 248 μ und 258 μ .

1-Chlor-1-phenylpropan

13,4 g (0,1 Mol) 1-Hydroxy-1-phenylpropan (aus Benzaldehyd und Äthylmagnesiumbromid hergestellt), 7,9 g (0,1 Mol) Pyridin und 12,5 g (0,105 Mol) SOCl_2 werden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man kühlt ab, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat.

Die Destillation ergibt 10,8 g (70% d. Th.), Sdp.₁₅: 87—88°; n_D^{20} : 1,523 (nach ²⁴: Sdp.₁₀: 72—79°; n_D^{20} : 1,5246). UV-Absorptionsmaxima: 225 μ sowie schwach bei 252 μ , 258,5 μ und 264 μ .

Chlorolyse der Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-di- und -polysulfide

Allgemeine Vorschrift: 0,1 Mol des Di- oder Polysulfids werden in 40 ccm CH_2Cl_2 gelöst und bei —60° so lange Cl_2 eingeleitet, bis die starke Wärmetönung der Reaktion beendet ist; das Volumen der Lösung verdoppelt sich dabei ungefähr. Die orangefarbene Reaktionsmischung wird im Vak. langsam erwärmt, wobei CH_2Cl_2 und SCl_2 in einer Kühlfalle (—10°) aufgefangen werden. Bei weiterer Erwärmung destilliert dann das jeweilige Chlorolyseprodukt. Bei Einsatz von Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-di- und -polysulfid, nämlich a) den Reaktionsprodukten der Tab. 1, Nr. 1—12, b) den Reaktionsprodukten der Tab. 3, Nr. 1—4, c) dem öligen Produkt aus der Reaktion von Acetophenon mit NH_3 und H_2S , d) dem Produkt aus der Umsetzung von *N-n*-Butylketimin des Acetophenons mit H_2S und e) den definierten Verbindungen I, II und III, erhält man *1-Chlor-1-phenyläthan* in Ausbeuten von 70—90% d. Th.; Sdp.₁₁: 70—71°; n_D^{20} : 1,527 (nach ²⁴: Sdp.₁₄: 74—75°; n_D^{20} : 1,5273), UV-Absorptionsmaxima: 214,4 μ sowie schwach bei 248 μ und 258 μ .

Bei Einsatz von Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-di- und -polysulfid, d. i. f) den Verbindungen der Tab. 1, Nr. 13—14, g) den Verbindungen der Tab. 3, Nr. 5—6, h) dem öligen Produkt aus der Reaktion von Propiophenon mit NH_3 und H_2S , i) dem Umsetzungsprodukt des *N-n*-Butylketimins von Propiophenon und k) den definierten Verbindungen IV, V und VI, erhält man *1-Chlor-1-phenylpropan* in einer Ausb. von 70—85% d. Th.; Sdp.₁₅: 87—88°; n_D^{20} : 1,524 (nach ²⁴: Sdp.₁₀: 72—79°; n_D^{20} : 1,5246). UV-Absorptionsmaxima: 225 μ sowie schwach bei 252 μ , 258,5 μ und 264 μ .

Reduktion der Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-di- und -polysulfide mit Lithiumalanat

Die Reduktion der Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-di- und -polysulfide erfolgt gemäß der Vorschrift zur hydrierenden Spaltung von I und IV für die Darstellung der 1-Mercapto-1-phenylalkane.

* Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sind wir für die Überlassung des Produktes zu Dank verpflichtet.

²⁴ W. R. R. Park und G. F. W. Right, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3036 (1954).

Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-di- und -polysulfide der Gruppen a) bis e) (vgl. vorstehende Chlorolyseversuche) ergeben *1-Mercapto-1-phenyläthan* mit 70—90% d. Th.; Sdp.₁₄: 83—84°; n_D^{20} : 1,557 (nach ²⁰: Sdp.₁₄: 83—84°; n_D^{20} : 1,557).

Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-di- und -polysulfide der Gruppen f) bis k) (vgl. vorstehende Chlorolyseversuche) ergeben *1-Mercapto-1-phenylpropan* mit 70—90% d. Th.; Sdp.₁₃: 95—97°; n_D^{20} : 1,547 (nach ²³: Sdp.₁₅: 103—104°).

Acetophenon-n-butylimin (VII)

In einen mit Rührer und Wasserabscheider versehenen Kolben werden 60 g (0,5 Mol) Acetophenon, 150 ccm Benzol und 1 g Dehydratisierungskatalysator²⁵ gegeben und unter Rühren in der Siedehitze 43,8 g (0,6 Mol) *n*-Butylamin innerhalb 1 Stde. zugetropft. Nach 3,5 Stdn. kreisen 8,8 ccm (theor. 9 ccm) H₂O aus.

Man filtriert den Katalysator ab, dampft ein, versetzt den Rückstand mit der doppelten Menge H₂O und trennt das sich abscheidende Öl ab. Die verbleibende wäßrige Schicht schüttelt man dreimal mit Diisopropyläther aus, vereinigt den Extrakt mit dem abgetrennten Öl, trocknet über Na₂SO₄ und fraktioniert das nach Filtration und Abdestillieren des Äthers erhaltene gelbe Öl über eine verspiegelte 60 cm-Kolonne. Es werden 53 g (60% d. Th.) VII (Vergleichsversuch ohne Katalysator: 16,6% d. Th.) erhalten. Sdp. 0,38: 83 bis 84°; n_D^{20} : 1,5235; d_4^{20} : 0,9275.

C₁₂H₁₇N (175,3). Ber. C 82,21, H 9,78, N 7,99.

Gef. C 81,93, H 9,80, N 7,90.

Mol.-Gew. 169 (Benzol).

UV-Spektrum: Maxima bei 237,5 m μ und schwach bei 209 m μ .

Hydrolyse von VII

Die 2stdg. Hydrolyse von 17,5 g (0,1 Mol) VII mit 200 ccm 1 *n* HCl bei 60° liefert 10,5 g (88% d. Th.) Acetophenon.

Reduktion von VII

Die Reduktion von 35 g (0,2 Mol) VII mit 7,6 g (0,2 Mol) LiAlH₄ in äther. Lösung bei Rückflußtemp. (2 Stdn.) ergibt *n*-Butyl-1-phenyläthylamin. Sdp. 233—235°; Sdp._{0,03}: 34°, n_D^{20} : 1,4942; d_4^{20} : 0,8911.

C₁₂H₁₉N (177,1). Ber. C 81,37, H 10,73, N 7,90.

Gef. C 81,71, H 10,71, N 7,70.

Mol.-Gew. 177 (Benzol).

Akt. H (Zerewitinoff): Ber. 0,57%. Gef. 0,56%.

UV-Absorptionsmaximum: 209 m μ .

n-Butyl-1-phenyl-äthylamin gibt, mit Phenylisocyanat in Petroläther umgesetzt, das *Phenylharnstoffderivat* vom Schmp. 109° (50proz. wäßr. Methanol).

C₁₃H₂₄N₂O (296,42). Ber. N 9,46. Gef. 9,44.

Einwirkung von H₂S auf VII

17,5 g (0,1 Mol) VII werden bei 20° 4 Stdn. mit H₂S begast. Nach einiger Zeit wechselt die anfangs auftretende Blaufärbung (Thioacetophenon) in eine Braunfärbung über. Am Ende des Versuches liegen zwei Phasen vor, von denen

²⁵ Der Süddechemie AG, München, danken wir für die Überlassung des Katalysators K 10.

die obere (12,7 g) dunkelbraun, unlöslich in Äther und löslich in Wasser ist (Butylaminhydrogensulfid, n_D^{20} : 1,540).

Die untere Phase ist hellgelb und unlöslich in H_2O . Sie wird in Äther aufgenommen und mit H_2O gewaschen. Der Äther wird anschließend abgedampft und das verbleibende Öl zur Entfernung flüchtiger Anteile auf $100^\circ/0,15$ Torr erhitzt. Aus dem öligen Produkt (13,1 g) kristallisieren nach einiger Zeit 5,25 g (38% d. Th.) I, Schmp. 56° , Mischschmp.: 56° .

Das verbleibende Öl besteht aus einem Gemisch von viel I, das nicht auskristallisiert, und etwas Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-polysulfid; n_D^{20} : 1,612.

II: $C_{16}H_{18}S_3$ (306,5). Ber. C 62,70, H 5,93, S 31,39.

I: $C_{16}H_{18}S_2$ (274,4). Ber. C 70,03, H 6,61, S 23,37.

Gef. C 68,60, H 6,43, S 24,92.

Mol.-Gew. 281 (Benzol).

UV-Absorptionsmaximum: 217,5 $m\mu$.

Propiophenon-n-butylamin (VIII)

In einen Kolben mit Rührer und Wasserabscheider gibt man 268 g (2 Mol) Propiophenon, 600 ccm Benzol und 5 g Katalysator K 10²⁶, erhitzt zum Sieden und tropft 174 g (2,4 Mol) *n*-Butylamin innerhalb 8 Stdn. zu. Nach weiteren 4 Stdn. bei Siedetemp. scheiden sich 30 ccm Wasser (ber. 36 ccm) ab. Man kühlt, filtriert den Katalysator ab und destilliert unumgesetztes *n*-Butylamin und Benzol im Wasserstrahlvak. ab. Aus dem Rückstand gewinnt man durch zweimalige Destillation 206 g (54% d. Th.) VIII. Sdp._{0,2}: 71° ; n_D^{20} : 1,5163; d_4^{20} : 0,9184.

$C_{13}H_{19}N$ (189,3). Ber. C 82,48, H 10,12, N 7,40.

Gef. C 82,36, H 10,27, N 7,28.

Mol.-Gew. 184 (Benzol).

UV-Absorptionsmaxima: bei 206,5 $m\mu$ und 236,5 $m\mu$.

Hydrolyse von VIII

18,9 g (0,1 Mol) des Ketamins VIII werden bei 60° 2 Stdn. mit 200 ccm 1 *n* HCl behandelt: 11,4 g (85% d. Th.) Propiophenon.

Reduktion von VIII

37,8 g (0,2 Mol) VIII werden mit 7,6 g (0,2 Mol) $LiAlH_4$ in äther. Lösung 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene *n*-Butyl-1-phenyl-*n*-propylamin zeigt folgende Konstanten: Sdp._{0,7}: $86-87^\circ$; n_D^{20} : 1,4930; d_4^{20} : 0,8990 (nach²⁶: Sdp.₂₈: $137-139^\circ$; n_D^{20} : 1,4944; d_4^{20} : 0,8926).

$C_{13}H_{21}N$ (191,3). Ber. C 81,61, H 11,07, N 7,31.

Gef. C 81,87, H 11,10, N 7,26.

Mol.-Gew. 191 (Benzol).

UV-Absorptionsmaximum: 209 $m\mu$.

Das Amin bildet ein in Wasser schwer lösliches *Hydrochlorid* vom Schmp. 205° (Wasser).

$C_{13}H_{22}NCl$ (227,8). Ber. N 6,14, Cl 15,56. Gef. N 6,11, Cl 15,73.

Einwirkung von H_2S auf VIII

18,9 g (0,1 Mol) VIII werden 5 Stdn. mit H_2S begast. Die anfängliche Blaufärbung (Thiopropiophenon) geht später in eine Braunfärbung über. Am Ende des Versuches bilden sich zwei Schichten aus. Das Reaktionsprodukt wird in

²⁶ K. N. Campbell, C. H. Helbing, M. P. Florkowski und B. K. Campbell, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3868 (1948).

Äther aufgenommen, mit H_2O , verd. HCl und nochmals mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rückstand durch Erhitzen auf 130° bei 0,2 Torr von restlichen, niedrig siedenden Anteilen befreit. Als Rückstand verbleiben 13 g eines farblosen Öls (n_D^{20} : 1,5950), das hauptsächlich aus IV neben wenig Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-polysulfid besteht.

V: $C_{16}H_{22}S_3$ (334,6). Ber. C 64,61, H 6,63, S 28,76.

IV: $C_{15}H_{22}S_2$ (302,5). Ber. C 71,47, H 7,33, S 21,20.

Gef. C 70,80, H 7,28, S 22,23.

Mol.-Gew. 305 (Benzol).

UV-Absorptionsmaximum: 209 $m\mu$.

1-Morpholino-1-phenyläthylen (IX)

Das Enamin IX wird nach beschriebenen Verfahren²⁷ aus Acetophenon und Morpholin in siedendem Toluol unter Zusatz des Katalysators K 10²⁵ hergestellt. Sdp._{0,02}: 72° ; n_D^{20} : 1,5592; d_4^{20} : 1,0538.

$C_{12}H_{15}NO$ (189,3). Ber. C 76,15, H 8,00, N 7,40.

Gef. C 76,01, H 7,98, N 7,43.

Mol.-Gew. 189 (Benzol).

UV-Absorptionsmaxima: 221 $m\mu$ und schwach bei 263 $m\mu$.

Einwirkung von H_2S auf IX

In 9,5 g (0,05 Mol) IX wird 4 Stdn. unter Rühren H_2S eingeleitet. Anfangs färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau (Thioacetophenon) und dann unter Viskositätsanstieg braun; am Ende des Versuches ist das Produkt fast erstarrt. Nach Auflösen in Äther wird mit H_2O , verd. HCl und nochmals mit H_2O gewaschen, die äther. Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Nach Erhitzen auf 100° bei 0,2 Torr bleiben 5 g eines zähen, grünlich-gelben Öles (n_D^{20} : 1,6453) zurück.

III: $C_{16}H_{18}S_3$ (306,5). Ber. C 62,70, H 5,93, S 31,39.

II: $C_{16}H_{18}S_2$ (274,4). Ber. C 70,03, H 6,61, S 23,37.

Gef. C 75,50, H 6,56, S 18,78.

Mol.-Gew. 310 (Benzol).

UV-Absorptionsmaximum: 208 $m\mu$.

1-Morpholino-1-phenylpropen-(1) (X)

Durch Umsetzung von Propiophenon mit Morpholin in siedendem Toluol und unter Zusatz des Katalysators K 10²⁵ wird das Enamin X erhalten²⁶. Sdp._{0,2}: $85-86^\circ$; n_D^{20} : 1,5532; d_4^{20} : 1,6338.

$C_{13}H_{17}NO$ (203,3). Ber. C 76,80, H 8,43, N 6,89.

Gef. C 76,98, H 8,73, N 6,64.

Mol.-Gew. 200 (Benzol).

UV-Absorptionsmaximum: 206,5 $m\mu$.

²⁷ S. Hünig, K. Hübner und E. Benzing, Chem. Ber. **95**, 926, 937 (1962).
S. Hünig, E. Benzing und E. Lücke, Chem. Ber. **90**, 2833 (1957). I. Ugi und C. Steinbrückner, Chem. Ber. **94**, 737 (1961).

Einwirkung von H₂S auf X

In 10,15 g (0,05 Mol) X wird 2 Stdn. H₂S eingeleitet. Nach anfänglicher Blaufärbung wird das Produkt dunkelbraun und schließlich hellbraun und fest. Nach Aufnahmen in H₂O schüttelt man mit Äther aus, wäscht die äther. Phase mit H₂O, verd. HCl und nochmals mit H₂O, trocknet über Na₂SO₄, destilliert den Äther ab und erhitzt auf 130° bei 0,2 Torr. Es bleiben 6,5 g IV als hellgelbes Öl (n_{D}^{20} : 1,5978) zurück.

C₁₈H₂₂S₂ (302,5). Ber. C 71,47, H 7,35, S 21,20.

Gef. C 70,87, H 7,21, S 21,91.

Mol.-Gew. 299 (Benzol).

UV-Absorptionsmaximum: 209,5 m μ .